Ueber die

Bestandteile des Safrans,

der Blütennarben von Crocus sativus L.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der hohen philosophischen Facultät

der

kgl. bayr. Ludwig-Maximilians-Universität München

vorgelegt am 28. Juni 1898

von

Otto Schüler

aus München.

Erlangen, 1899.

Druck der Universitäts-Buchdruckerei von E. Th. Jacob.

Ueber die

Bestandteile des Safrans,

der Blütennarben von Crocus sativus L.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der hohen philosophischen Facultät

der

kgl. bayr. Ludwig-Maximilians-Universität München

vorgelegt am 28. Juni 1898

von

Otto Schüler

aus München.

ACAD.
LUDD.BAT.
BIBL.

Erlangen, 1899.

Druck der Universitäts-Buchdruckerei von E. Th. Jacob.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548318_0154

Meiner teuren Mutter

in Liebe und Dankbarkeit

gewidmet.

Obwohl der Safran, welcher bekanntlich die getrockneten Narben der Blüten von Crocus sativus L. (Fam. Irideae) darstellt, bei weitem nicht mehr seine frühere Bedeutung besitzt, so dass im Mittelalter ein eigenes Safranamt „Ufficio dello Zafferano“ in Venedig[1]) bestand und in Deutschland öfter grausamste Todesstrafen[2]) wegen seiner Fälschung verhängt wurden, so hat er doch, wenn auch seltener als Therapeuticum, sowie besonders als Gewürz und Färbungsmittel noch seinen Platz behauptet. Seine Bestandteile waren schon wiederholt Gegenstand chemischer Untersuchung, doch beschränken sich meist die Angaben in der Litteratur auf immer wieder neu entdeckte Beimengungen, sowie Methoden, für deren Nachweis; denn wohl keine Droge unterliegt so mannigfachen Verfälschungen, wie infolge seines hohen Preises der Safran. Aber auch über die normalen Bestandteile finden sich verschiedene, teilweise freilich sehr auseinandergehende Angaben, von denen besonders die Arbeiten von Quadrat,[3]) Rochleder und L. Mayer,[4]) sowie Weiss[5]) zu erwähnen sind. Die jüngste (1884) und

---

1) Cecchetti, Archivio Veneto XXX (1885) 76.

2) Roth, Geschichte des Nürnbergischen Handels IV (1802) 221. — Peters, Aus pharmazeutischer Vorzeit II (1889) 211.

3) Journ. pract. Chem. 56, 68.

4) Ebenda, 74, 1.

5) Ebenda, 101, 65.

eingehendste Abhandlung, „über im Safran vorhandene Substanzen“ ist die von R. Kayser,[1]) welcher besonders den Farbstoff (Crocin) näher beschreibt. Besonders letztere Arbeit musste bei der Untersuchung der einzelnen Bestandteile gebührende Berücksichtigung finden.

Der Safran, welcher durch eine erste Firma[2]) für vorliegende Untersuchung direkt aus Spanien bezogen wurde, stellte eine nach Aussehen und Geruch vorzügliche und frische Waare dar mit nur wenig beigemengten Feminellen; auf das Kilo kamen 15—16 Gramm der letzteren, d. i. etwa 1,5 Procent. Ausser diesen wurden noch 0,85 Procent Verunreinigungen, vom Sammeln herrührend (Steinchen, Brotkrumen, Haare, fremde Pflanzenbestandteile u. s. w.) ausgelesen. Zur Verarbeitung kamen also nur die ausgesuchten dunkelroten Narben und, getrennt davon, die gelben Griffel.

Die Mineralbestandteile.

Zur Beurtheilung einerseits, ob der zur Verwendung kommende Safran den bekannten Anforderungen entsprach, anderseits, weil noch keine eingehende Analyse der Mineralbestandteile vorlag, erschien es zunächst von Wichtigkeit, eine genaue Aschenbestimmung vorzunehmen. Es musste hierbei grösste Sorgfalt auf Herstellung einer völlig einwandfreien Asche verwendet werden, was erst nach wiederholten Versuchen gelang. Schon bei Bestimmung der Kohlensäure zeigten sich nämlich bei Veraschung verschiedener notorisch echter Safransorten derartig differierende Resultate, dass der Grund hierfür nur

1) Ber. d. d. chem. Ges., 17, 2228.

2) Bassermann und Herrschel, Mannheim.

in der Herstellung der einzelnen Aschen liegen konnte. Der schliesslich als tauglich befundene Gang, bei Veraschung der Narben möge hier kurz folgen.

Die fein zerschnittene und sechs Stunden bei 100° getrocknete Substanz wurde in einer Platinschale zuerst bei ganz kleiner (1 cm hoher) Flamme verbrannt. Es ist dabei darauf zu achten, dass in der Umgebung kein stärkerer Luftzug entsteht, da man sonst durch Fortfliegen der sehr voluminösen, leichten Partikel Verluste erhält. Als Verkohlung eingetreten war, wurde die Flamme entfernt und die Masse sich selbst überlassen, wobei durch allmähliches Verglimmen fast völlige Veraschung stattfand. Nach dem Erkalten wurde mit Wasser angefeuchtet, getrocknet und dann eine etwas stärkere Flamme angewendet; ein Auslaugen war nicht nötig, da schon bei der so vorgenommenen einfachen Verbrennung eine fast ganz weisse, gleichmässige Asche erhalten wird.

Der Gehalt betrug im Mittel von drei Bestimmungen 5,09 Procent, bezogen auf nicht eingetrocknete Substanz. Das Maximum, welches meist als Grenze angesetzt wird, nämlich 8 Procent,[1]) scheint hiernach zu hoch zu sein; das deutsche Arzneibuch gestattet allerdings jetzt nur bis zu 7,5 Procent, was übrigens in neuester Zeit auch als zu gering gestellte Anforderung aufgefasst wird.

Die Bestimmung der Reinasche, worunter man bekanntlich das Gewicht der Rohasche nach Abzug von Kohlensäure, Sand und Kohle versteht, wurde mit 50 Gramm Safran in einer geräumigen Platinschale ausgeführt. Es wurden aber hierbei die letzten kohligen Rückstände unter Anwendung eines schwachen Sauerstoffstromes weissgebrannt, wobei das zu einer Spitze ausgezogene

---

1) G. Kuntze, Chem. pharm. Studien über die Safransorten des Handels. Diss. Erlangen 1886.

Glasröhrchen, dem der Sauerstoff entströmte, beständig über der kohligen Masse herumgeführt wurde. Die Anwendung von Ammoniumnitrat zum Weissbrennen, wie öfter vorgeschlagen für derartige Veraschungen,[1]) war hier unnötig, da die erhaltene Asche eine rein weisse Farbe und ein gleichmässiges Aussehen besass. Der Gehalt an Reinasche ergab 5,01 Procent. Die Asche wurde nun im Achatmörser aufs innigste zerrieben und damit die folgenden Bestimmungen vorgenommen.

Das Löslichkeitsverhältnis der Asche für Wasser betrug 54,83, für Salzsäure 36,29, der unlösliche Rückstand 8,88 Procent. G. Kuntze[2]) stellt in einer Monographie des Safrans folgende Löslichkeitsverhältnisse der Safranasche auf:

In Wasser lösliche Bestandteile		59,00 Procent
In Salzsäure „	„	28,59 „
Unlöslicher Rückstand		12,40 „

Die Zahlen entsprechen den obigen ziemlich, wenn auf nicht getrocknete Substanz bezogen wird; den Wassergehalt von 30 untersuchten Safransorten giebt Kuntze als zwischen 8,89 und 16,8 Procent schwankend an, womit auch der hier gefundene von 11,3 Procent übereinstimmte. Es mögen hier auch gleich die vom obigen Autor gefundenen auf 100 Teile Reinasche berechneten Bestandteile seiner Mineralanalyse folgen.

SO_3	8,54
Cl	1,89
K	28,61
Na	6,35
H_3PO_4	13,53

---

1) König, Die menschl. Nahr. u. Genussmittel, 1893, II., 55
2) loc. cit.

Die Bestimmung der Kohlensäure geschah einerseits in dem bekannten Kohlensäure-Bestimmungs-Apparat nach Bunsen aus dem Gewichtsverlust, andererseits wurde als Controle, wie bei der Elementaranalyse die Kohlensäure in konzentrierter Kalilauge aufgefangen und gewogen. Die beiden Analysen gaben folgende, gut übereinstimmende, Werte:

I. Angew. 0,6798 Substanz: gef. CO_2 = 0,0373 = 5,49%
II. „ 0,8422 „ „ CO_2 = 0,0457 = 5,43%

Im Mittel: 5,46 Proc. CO_2

Von den in Wasser löslichen Bestandteilen wurde eine 1 proc. Lösung hergestellt und in aliquoten Mengen die Bestimmungen von Chlor, Schwefelsäure und Phosphorsäure ausgeführt. Das Chlor wurde nach der gewöhnlichen Methode als AgCl, die Schwefelsäure als $BaSO_4$ bestimmt; die Phosphorsäurebestimmung geschah sowohl nach der Molyldän-Methode in der von P. Wagner und A. Stutzer aufgestellten Modifikation, als auch nach der Citrat-Methode.

1,033 Asche gaben 0,06460 AgCl = 1,55 Proc. Cl = 1,59 Proc. HCl.

0,50 Asche gaben 0,0879 $BaSO_4$ = 6,04 Proc. SO_3

Nach der Molyldän-Methode wurde erhalten:

Aus 1,6965 Asche = 0,2220 $Mg_2P_2O_7$ = 0,1420 P_2O_5 = 8,37 Proc.

Nach der Citratmethode.

Aus 0,4244 Asche = 0,1874 $Mg_2P_2O_7$ = 0,1199 P_2O_5 = 8,42 Proc.

Im Mittel demnach 8,4 Proc. P_2O_5.

Zur Bestimmung der weiteren Bestandteile wurde die Asche zunächst mit starker Salzsäure behandelt. 5 Gramm Asche wurden eine Stunde auf dem Wasserbad mit 25 procentiger Salzsäure digiriert, dann zur Trockene eingedampft, 2 Stunden im Trockenschrank bei 105° gelassen, dann mit konzentrierter Salzsäure befeuchtet und mit

Wasser ausgezogen. Der Rückstand, bestehend aus Kieselsäure, Sand und kleinen Mengen Kohle, wurde bei 105° getrocknet, und gewogen, er betrug 10,70 Procent der Asche. Hierauf wurde dreimal mit einer gesättigten Lösung von kohlensaurem Natron und etwas Natronlauge ausgekocht, der Rückstand, welcher nun noch Sand und Kohle enthielt, ausgewaschen und geglüht, so dass nur die sandige Masse zurückblieb. Für unverbrannte Kohle berechnete sich aus der Differenz 0,47 Procent.

Die Kieselsäuremenge im salzsäureunlöslichen Teil betrug 2,12 Procent, im löslichen Teil wurden später 9,99 Procent gefunden, mithin zusammen 12,11 Proc. SiO_2 Als Sand wurden isoliert 8,12 Procent; diese verhältnismässig hohe Zahl konnte uns deshalb nicht überraschen, weil schon beim Auslesen des verwendeten Safrans bemerkt wurde, dass er kleine Sandkörnchen und sogar Steinchen, offenbar vom Einsammeln herrührend, enthielt.

Der in Salzsäure lösliche Teil wurde auf 600 ccm gebracht und in je 200 ccm der Lösung zunächst die Trennung und Bestimmung von Kalk, Magnesia, Eisen und Thonerde nach den gebräuchlichen Methoden vorgenommen; zuletzt wurden die Alkalien bestimmt, Hierfür wurden folgende Werte gefunden:

In 0,6186 Asche: 0.0393 Fe_2O_3 = 6,35 Procent.
0,0616 CaO = 9,95 „
0,0282 MgO = 4,54 „

Thonerde konnte nur in Spuren nachgewiesen werden. Kontrolanalysen von SO_3 und P_2O_5 im salzsäurelöslichen Teil ergab für erstere genaue Uebereinstimmung mit der in Wasser löslichen Menge, für P_2O_5:

In 1,0330 Asche: 0,1046 P_2O_5 = 10,12 Procent, mithin ein Mehrgehalt von 1,72 Procent, welcher berücksichtigt werden musste.

Die Bestimmung der Alkalien geschah nach der bekannten Platinchlorid-Methode und zwar nach der von

J. König angegebenen Vorschrift für Aschenanalysen.[1]) Es wurden gefunden:

In 0,7074 Asche: Gesamt-Cl-Alkali = 0,4121
1,0728 K_2PtCl_6 = 0,3289 KCl = 0,2075 K_2O
0,0832 NaCl = 0,041 Na_2O
oder Na_2O = 6,23 Procent; K_2O = 29,33 Procent.

Auch die Untersuchung der Feminelle, welche bisher getrennt von den Narben, chemisch noch nicht berücksichtigt wurde, schien besonders für die Praxis des Nahrungsmittelchemikers von Bedeutung und wurden auch in der That verschiedene nach dieser Hinsicht interessante Beobachtungen, hauptsächlich in Bezug auf Aschenmenge, Eisen- und Schwefelsäuregehalt gemacht. Die in Betreff der organischen Bestandteile, speziell des Zuckers, gefundenen Unterschiede werden im zweiten Teil der Arbeit gebührende Berücksichtigung finden.

Zunächst wurde der Wassergehalt der Feminelle etwas höher als bei den Narben festgestellt; während er dort 11,83 Procent betrug, wurden hier 17,29 Procent gefunden. Eine wesentliche Differenz ergab aber die Aschenbestimmung, welche genau nach dem oben angegebenen Verfahren ausgeführt wurde. Zu bemerken ist, dass auch hier bei der Veraschung sehr langsam verbrannt werden muss, auch ist zum Weissbrennen ein wiederholtes Anfeuchten mit Wasser ratsam. Schon in ihrem äusseren Aussehen unterscheidet sich die Asche der Griffel wesentlich von der der Narben. Sie besitzt, infolge Anwesenheit von Spuren Mangan ein grau-grünes Aussehen und

---

1) J. König, Die menschl. Nahr. u. Genussm., 1893, pag. 61, 62.

ist ausserdem sehr hygroskopisch. Während der Aschengehalt bei den Narben nur 5,09 Procent betrug, fand sich bei den Griffeln ein solcher von 14,37 Procent. Ein Safran, welchem also viele Feminelle beigemengt sind, wird demnach stets einen entsprechend höheren Aschengehalt zeigen. Die Löslichkeit der Feminellasche für Wasser wurde etwas höher gefunden, nämlich 57,3 Procent, was auf den grösseren Chloridgehalt zurückgeführt werden dürfte. Nach Behandlung mit Salzsäure blieb 7,92 Procent unlöslicher Rückstand: demnach wurden 34,78 Procent in Salzsäure gelöst. Der Kohlensäuregehalt war etwas niedriger, jedoch unwesentlich, er betrug 4,82 Procent. Chlor wurde, wie schon erwähnt, mehr gefunden, nämlich 3,4 Proc. (= 3,5 Proc. HCl); somit mehr als das Doppelte von dem in den Narben. Der Schwefelsäuregehalt war ebenfalls etwas grösser und zwar betrug er 8,41 Procent SO_3.

Die übrigen Bestandteile der Feminellasche sind aus folgender Zusammenstellung ersichtlich, welcher zur Vergleichung die Resultate der Aschenanalyse der Narben nochmals im Zusammenhang vorgesetzt wurden.

Die Narben lieferten Proc. Asche: 5,09
Die Feminelle 14,37

Löslichkeitsverhältniss.

	a) der Narben	b) der Feminelle
Für H_2O	54,83 Proc.	57,30 Proc.
„ HCl	36,29 „	34,78 „
Unlöslicher Rückstand	8,88 „	7,92 „

Mineralbestandteile.

HCl	1,59 Proc.	3,50 Proc.
SO_3	6,04 „	8,41 „
P_2O_5	10,12 „	10,13 „

CO_2	5,46 Proc	3,82 Proc.
SiO_2	12,11 „	10,63 „
Sand	8,11 „	6,42 „
Kohle	0,47 „	0,37 „
CaO	9,95 „	11,22 „
MgO	4,54 „	6,58 „
Fe_2O_3	6,35 „	0,88 „
Mn_3O_4	—	Spuren
K_2O	29,33 „	32,42 Proc.
Na_2O	6,23 „	5,86 „

Bemerkenswert ist der grosse Unterschied im Eisengehalt der beiden Aschen; er konnte indessen nicht auffallen, da wohl die Annahme berechtigt erscheint, dass er mit dem Farbstoff im Zusammenhang steht und die Feminelle keinen solchen besitzen. Auffallender ist die völlige Uebereinstimmung des Phosphorsäuregehaltes; sollte also eine Verfälschung mit aufgefärbten Griffeln vorliegen, wie sie jetzt häufig vorkommen soll[1]), so wird zwar im Gesamtaschengehalt, nicht aber im Phosphorsäuregehalt ein den Anforderungen nicht genügendes Resultat gefunden werden.

In Berücksichtigung der bei der Untersuchung des Safrans in Betracht kommenden Fragen musste vor allem dafür Sorge getragen werden, eine möglichst vollkommene Trennung der wesentlichen Bestandteile herbeizuführen, unter welchen hauptsächlich zu beachten waren: Fette, Cholesterine, Ester, Kohlenwasserstoffe; andererseits der Farbstoff und endlich die Kohlenhydrate speciell Zuckerarten.

---

1) J. Hockauf, Pharm. Post XXX, 632.

Zur Erreichung dieses Ziels wurde zunächst eine geeignete Anwendung verschiedener Lösungsmittel und Extraktionsverfahren versucht. So galt es zuerst für das Fett und die wachsartigen Körper ein geeignetes Lösungsmittel aufzufinden. Der zu solchen Zwecken früher fast ausschliesslich angewandte Aether, sowie das ebenfalls schon häufig zur Extraktion von Pflanzenteilen vorgeschlagene Tetrachlormethan erwies sich im gegebenen Falle nicht gut brauchbar, da bei beiden Flüssigkeiten zu viel Farbstoff in Lösung geht, der dann bei der Fettanalyse sehr störend ist. Nach verschiedenen Versuchen erwies sich schliesslich ein ganz niedrig siedender Petrolaether am besten geeignet, da dieser die Fette vollkommen gut löst, ebenso Cholesterine und Kohlenwasserstoffe, auch Ester in der Wärme aufnimmt. Für eine erfolgreiche Benutzung des Petroläthers zu diesen Zwecken schreibt schon G. Dragendorff[1]) als Grundbedingung vor, dass nur die niedrig siedenden Anteile in Anwendung kommen sollen. Der gewöhnliche, käufliche Petrolaether zeigte sich zur Entfernung des Fettes schon aus dem Grund durchaus nicht geeignet, weil bei seiner Verwendung auch hier zu viel vom Farbstoff mit in Lösung ging Dies war nicht mehr der Fall, wenn nur die zwischen 30 und 35° siedenden Bestandteile der Handelswaare, d. i. etwa $^1/_5$ bis $^1/_4$ davon, zur Extraktion der Narben verwendet wurden. Es ist dann auch nicht nötig, die Destillation des Extraktionsmittels vorerst über Fett vorzunehmen, um empyreumatische Stoffe und Verunreinigungen zu entfernen, da diese bei so niederer Temperatur noch nicht übergehen.

Da für die Verarbeitung grössere Mengen (2,5 kg) in Angriff genommen werden mussten, so erschien die Ex-

1) G. Dragendorff, Anal. v. Pflanzen u. Pflanzenteilen, 1882, pag. 7.

traktion im Soxhlet-Apparat zu zeitraubend; die Anwendung des Drechsel'schen Extraktionsapparats erwies sich ebenfalls nicht ratsam, da die durch Zerkleinerung der Narben entstandenen pulverförmigen Partikel leicht die unteren Teile im Apparat verstopfen und den überstehenden Petrolaether am rechtzeitigen Abfliessen verhindern. Auch ist es erfahrungsgemäss wünschenswert, dass die Extraktionsflüssigkeit längere Zeit mit den Pflanzenteilen in Berührung bleibt, was im Drechsel'schen Apparat nur durch längere Extraktionszeit erreicht wird. Es kam deshalb ein Apparat zur Anwendung, der die beiden Vorzüge der obigen in sich vereinigen sollte.

Dem Drechsel'schen Apparat wurde seitlich ein Heberrohr, wie es der Soxhlet'sche besitzt, angeschmolzen, in den unteren Teil des Apparates etwas reine Watte gebracht, um ein Verstopfen des Abflussrohres zu verhüten und nun die fein zerschnittenen Narben in den Extraktionskolben gegeben; ein Einschlagen in Filtrierpapier ist hierbei unnötig. Auf diese Art war es möglich immer 150 Gramm Safran mit ca. 400—450 ccm Petrolaether zu extrahieren und konnte nach 4 bis 5 stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade die Extraktion als vollkommen angesehen werden, da schon nach dreistündiger Behandlung der Petrolaether fast farblos ablief. Der benutzte Petrolaether kam natürlich bei den späteren Extraktionen wieder zur Verwendung, so dass im Ganzen eine Extraktionsmenge von ungefähr 1,5 Liter erhalten wurde, welche etwa die Färbung von Tokayerwein besass. Der an den Narben noch haftende Petrolaether verflüchtigt sich rasch beim Ausbreiten der extrahierten Pflanzenteile auf Fliesspapier und der Safran besitzt dann, mit Ausnahme des schwachen Fettglanzes, sein früheres Aussehen und den ihm eigenen Geruch, nur etwas schwächer.

---

1) Forsch. Ber. über Lebensm. etc. III. 439.

Aus Anlass einer Safranverfälschung mit Fett untersuchte H. Bremer[1]) mehrere Safransorten des Handels daraufhin und hat sowohl aus der Menge des Petrolaether-Auszuges, als auch aus den gefundenen Verseifungs-, Säure-, Aether- und Jodzahlen brauchbare Anhaltspunkte für die Praxis erhalten. Verfasser lässt berücksichtigen, dass der Safran nicht feucht zur Extraktion gelange oder Feuchtigkeit im benutzten Apparat vorhanden sei, da durch die geringste Wassermenge der Petrolaetherextrakt bedeutend erhöht wird, indem grössere Mengen Farbstoff mit ausgezogen werden. Es sei ausserdem bemerkt, dass es sich empfiehlt, den Petrolaetherauszug bei möglichst niedriger Temperatur auf dem Wasserbad abzudestillieren und die Schale dann im Exiccator erkalten zu lassen. Von einer Verjagung der flüchtigen Bestandteile bei 100° im Trockenschrank wurde Umgang genommen, da einerseits die völlige Verjagung des angewandten leicht siedenden Petrolaethers auf obige Weise möglich war, anderseits bei Anwendung höherer Temperaturen als 60° Verluste an aetherischem Oel zu befürchten sind, worauf auch Bremer[2]) schon hinweist. Die erhaltenen Resultate stimmten gut überein, wenn vollständig trockenes und sorfältig zerkleinertes Material zur Verwendung kam.

Eine Bestimmung der Verseifungs-, Säure-, Aether- und Jodzahl erschien schon deshalb geboten, um eine etwaige Beimengung von fremden Fetten zu konstatieren, weil der zur Untersuchung bestimmte Safran ein auffallend schönes und glänzendes Aussehen besass; nach Muspratt[3]) soll nämlich unter den Arbeitern der Gebrauch herrschen, beim Einsammeln die Finger mit Sesamöl zu bestreichen, so dass spanischer, türkischer oder levantischer Safran meist mit Fett beschwert ist, Es dürfte daher angezeigt

1) Forsch. Ber. üb. Lebensm. III. 439.

2) loc. cit.

3) Zeitschr. f. Chemie II. 1070.

sein, das Augenmerk bei Safranuntersuchungen für die Zukunft auch darauf zu richten. Für die Bestimmung der drei ersten Zahlen wurde das bei Wachs gebräuchliche Verfahren, für die Jodzahl das von Bremer modificierte v. Hübl'sche Verfahren[1]) bei 18 stündiger Einwirkung angewandt. Der Petrolaetherextract betrug bei dem vorliegenden Safran im Durchschnitt etwa 3 Procent, woraus nach den Bremer'schen Untersuchungen — diese gestatten bis zu 5 Procent — schon geschlossen werden konnte, das kein Fettzusatz vorlag, besonders da sich der Rückstand klar in 90 procentigem Alkohol löste. Es wurden ferner folgende Werte gefunden:

Verseifungszahl	= 84,9
Säurezahl	= 32,59
Aetherzahl	= 52,31
Jodzahl	= 98,48

Menge des Petrolaetherauszuges = 2,98 — 3,24 Proc.

Zum Vergleich seien im Folgenden auch die von Bremer für seine besten Safransorten erhaltenen Zahlen angeführt:

	No. XI	No. XII
Verseifungszahl	72,63	81,87
Säurezahl	29,05	34,12
Aetherzahl	43,58	47,75
Jodzahl	93,74	101,40

Menge des Petrolaetherauszuges 2,968 Proc. 2,674 Proc.

Wenn auch die gefundenen Werte, wie auch Verfasser bemerkt, kein endgiltiges Urteil gestatten und die in diesem Fall gefundenen Zahlen nicht die gewünschte Uebereinstimmung zeigten, so kann, wie ein Vergleich mit obiger Versuchsreihe zeigt, hier doch ein Zusatz von Fett als ausgeschlossen angenommen werden, da sonst

---

1) Forsch. Ber. I, 318.

viel grössere Differenzen, besonders in der Menge des Petrolaetherextrakts entstanden wären.

Ein Teil des Petrolaetherauszugs wurde mit Wasser, welches mit etwas Schwefelsäure angesäuert war, ausgeschüttelt, hierauf der saure Auszug mit Aether, letzterer wurde verdunstet und der Rückstand mit Wasser aufgenommen. Dieselbe Operation wurde dann mit dem alkalisch gemachten Auszug vorgenommen. Die Untersuchung auf etwa vorhandene alkaloidartige Körper verlief bei Anwendung der allgemeinen Akaloid-Reagentien in beiden Fällen negativ.

Nachdem der grösste Teil des Petrolaethers abdestilliert war, wurde der Rest mit gespannten Wasserdämpfen behandelt, um das mit in den Petrolaetherauszug übergegangene aetherische Oel zu entfernen. Letzteres war identisch mit dem später aus dem angesäuerten wässerigen Auszug destillierten und hier nur in geringer Menge vorhanden. Der Rückstand wurde dann auf dem Wasserbade bis zu Salbenkonsistenz gebracht und da darin noch viel Farbstoff vorhanden war, wurde dieser durch Kochen mit absolutem Alkohol und gereinigter Tierkohle entfernt; das Filtrat schied beim Erkalten geringe Mengen eines weissen wachsartigen Körpers ab. Eine vollkommene Ausscheidung des letzteren trat jedoch erst auf Zusatz von etwas Wasser ein. Der erhaltene Wachskörper schmolz bei 51,5° und besass ein spec. Gew. = 0,886. Leider war die Ausbeute zu gering, um weitere Versuche damit anstellen zu können. Es dürfte hier lediglich Cuticularwachs vorliegen.

Um die im Fettauszug vorhandenen fetten Säuren näher zu charakterisieren, wurde nun zur Verseifung geschritten. Eine 5 procentige alkoholische Natriumhydratlösung erwies sich zu diesen Zweck am geeignetsten und die Verseifung war nach $1^1/_2$ stündiger Behandlung auf dem Wasserbade vollständig eingetreten. Um eine

tiefergehende Einwirkung des Natrons zu verhindern, wurde beim Eindampfen der Seifenlösung Kohlensäure eingeleitet. Dann wurde mit Seesand scharf ausgetrocknet und im Soxhlet-Apparat mit Aether extrahiert. Zur Lösung der Seifen wurde der Rückstand mit 70 procentigem Alkohol ausgezogen und filtriert; nach dem Verdunsten des Alkohols wurde mit Wasser aufgenommen und die Seifen bei Siedehitze mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt. Die erhaltenen Fettsäuren schieden sich beim Erkalten als feste Massen von brauner Farbe oben auf der Flüssigkeit ab, wurden zur Entfernung der Schwefelsäure mit viel heissem Wasser gewaschen und nach dem Auflösen in heissem Alkohol durch Tierkohle entfärbt. Zur Abscheidung der vorhandenen Oelsäure in dem in Alkohol gelösten Fettsäuregemenge wurde die Löslichkeit des ölsauren Bleis in Aether benutzt gegenüber den Bleisalzen der Fettsäurereihe, die darin bekanntlich unlöslich sind. Zunächst wurde mit alkoholischer Bleiacetatlösung gefällt, die erhaltenen Bleisalze nach dem Auswaschen und Trocknen viermal mit Aether ausgeschüttelt und die vereinigten Aetherauszüge mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, wobei ein Ueberschuss vermieden wurde; das ausgeschiedene Bleisulfat wurde abfiltriert und die aetherische Lösung verdunstet, wobei eine ölige gelbe Flüssigkeit hinterblieb, welche bei stärkerem Abkühlen erstarrte und mit salpetriger Säure die Elaëdinprobe zeigte. Zum weiteren Nachweis, dass dieser Körper Oelsäure war, wurde seine Lösung in 80 procentigem Alkohol mit alkoholischem Baryumacetat gefällt, das ausgeschiedene Salz mit Alkokol gut ausgewaschen und bei 100° getrocknet. Die Bestimmungen des Barytgehalts ergaben nach dem Glühen gewogener Teile und Ueberführen in schwefelsaures Salz folgende Werte:

I. 0,1422 Baryumsalz = 0,0474 $BaSO_4$ = 0,0279 Ba

Ba = 19,62 Proc.

II. 0,1280 Baryumsalz = 0,0431 $BaSO_4$ = 0,0253 Ba

Ba = 19,76 Proc.

Da für ölsaures Baryum 19,60 Procent Ba erforderlich sind, so ist durch die genaue Uebereinstimmung mit dem gefundenen Barytgehalt die Anwesenheit der Oelsäure sicher nachgewiesen.

Eine scharfe Trennung der übrigen Fettsäuren durch fractionierte Destillation bei vermindertem Druck konnte nicht ausgeführt werden, da die geringe Menge des zur Verfügung stehenden Materials diese Methode ausschloss; doch gelang ein Nachweiss einiger Fettsäuren durch fractionierter Fällung mit Baryumacetat. Hierbei war die Auffindung von Laurinsäure neben Palmitin- und Stearinsäure von besonderem Interesse.

Die in Aether unlöslichen Bleisalze der Fettsäuren wurden mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt und die Fettsäuren in Alkohol (von 80 Proc.) gelöst. Die einzelnen Fällungen wurden bei Wasserbadwärme mit je 20 ccm Baryumacetatlösung (gesättigte Lösung in 80 procentigem Alkohol) ausgeführt. Es wurden drei Hauptfällungen erhalten, welche nach dem Trocknen auf Thontellern in heissem Wasser suspendiert, durch verdünnte Salzsäure zerlegt wurden. Durch Erwärmen mit gereinigter und frischgeglühter Tierkohle wurden dann die Säuren in alkoholischer Lösung entfärbt und umkristallisiert. Hierauf erfolgten weitere fractionierte Fällungen, diesmal mit je 10 ccm Baryumacetatlösung; die erhaltenen Niederschläge wurden mit verdünntem, heissem Alkohol und dann, bis zum Verschwinden der Barytreaktion, mit heissem Wasser ausgewaschen und bei 60° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. In diesen fettsauren Salzen wurde nach dem Verbrennen das Baryum als $BaSO_4$ bestimmt. Die hierdurch erhaltenen Werte waren indessen noch zu schwankend und für die vorhandenen Fettsäuren zu wenig charakteristisch; es musste daher die Fällung wiederholt werden, wobei

diejenigen Fraktionen, welche annähernd gleiche Werte ergeben hatten, vereinigt wurden. Die schliesslich erhaltenen Zahlen für den Barytgehalt der Salze, deren Säuren später auch für die betreffenden Schmelzpunkte befriedigende Zahlen ergaben, waren:

I.

a) 0,2106 Baryumsalz = 0,0714 $BaSO_4$ = 0,0420 Ba
= 19,94 Proc.

b) 0,1824 Baryumsalz = 0,0628 $BaSO_4$ = 0,0369 Ba
= 20,23 Proc.

II.

a) 0,1462 Baryumsalz = 0,0534 $BeSO_4$ = 0,0314 Ba
= 21,47 Proc.

b) 0,1830 Baryumsalz = 0,0666 $BaSO_4$ = 0,0392 Ba
= 21,42 Proc.

III.

a) 0,1583 Baryumsalz = 0,0668 $BaSO_4$ = 0,0393 Ba
= 24,83 Proc.

b) 0,2032 Baryumsalz = 0,0850 $BaSO_4$ = 0,0500 Ba
= 24,61 Proc.

Die Bestimmung des Schmelzpunktes der aus diesen Salzen abgeschiedenen Fettsäuren ergab für

I = 64,0° II = 61,5° III = 45,0°

Mithin lagen Fettsäuren mit 12 bis 18° Kohlenstoffatomen vor und es musste auf nachstehende geschlossen werden:

Laurinsäure, $C_{12}H_{24}O_2$ verlangt 25,61% Ba, Schmp = 43,5°
Palmitinsäure, $C_{16}H_{32}O_2$ „ 21,17% Ba, „ = 62,0°
Stearinsäure, $C_{18}H_{36}O_2$ „ 19,49% Ba, „ = 69,2°

Am meisten und reinsten konnte von Fraktion II erhalten werden; auch gelang es die Palmitinsäure aus heissem Alkohol in feinen Nadeln zu isolieren. Bei der verhältnismässig grossen Differenz im Schmelzpunkt der

aus I isolierten Säure muss auf die bekannte Eigenschaft von Fettsäuregemischen hingewiesen werden, einen niedrigeren Schmelzpunkt zu zeigen, als nach den einzelnen Schmelzpunkten der reinen Säuren erwartet werden sollte; so besitzt z. B. ein Gemenge gleicher Teile Stearinsäure und Palmitinsäure den Schmelzpunkt 56,6.[1]) Eine absolute Trennung aber der Fettsäuren mittels fraktionierter Fällung ist eben nur bei Verarbeitung von grösseren Mengen, als hier vorlagen, zur Durchführung zu bringen.

Die Gegenwart der Laurinsäure wurde auch schon in anderen Blüthen konstatiert, so von B. Börner[2]) im Fette der Blüthen von Arnica montana, woraus sie durch fraktionierte Destillation unter vermindertem Druck neben Palmitinsäure erhalten wurde.

In der von den Fettsäuren befreiten Seifenlauge wurde die Gegenwart von Glycerin auf einfache Weise festgestellt. Die Flüssigkeit wurde mit kohlensaurem Natron neutralisiert, auf dem Wasserbade und zuletzt im Trockenschrank eingedampft; der Trockenrückstand mit Aether-Alkohol (2 Vol. Alkohol und 1 Vol. Aether) extrahiert und mit Tierkohle entfärbt; dann wurde abermals vorsichtig eingeengt und eine Probe im Reagensglas mit Kaliumbisulfat erhitzt. Hierbei sowie auch schon bei stärkerem Erhitzen der öligen Flüssigkeit für sich, trat der charakteristische Acroleingeruch auf. Ebenso trat die Glycerin-Reaktion mit Kupfersulfat und Kalilauge, sowie die mit Phenol und Schwefelsäure (Glycereïn-Bildung) ein.

Die erhaltenen Resultate berechtigen somit zu der Folgerung, dass das aus dem Petrolaether-Auszug erhaltene

---

1) E. Schmidt, pharm. Chemie (1896) II, 411.
2) B. Börner, Diss. Erlangen 1891.

Fett des Safrans im Wesentlichen aus Glycerinestern der Oelsäure, Laurinsäure, Palmitinsäure und Stearinsäure besteht.

Ein Teil des Petrolaetherauszugs wurde nach Entfernung des aetherischen Oels und des oben erwähnten wachsartigen Körpers mit siedendem Aceton behandelt. Nach einigen Tagen setzte die Flüssigkeit in der Kälte einen weissen voluminösen Niederschlag ab, welcher unter dem Mikroskop deutlich kristallinische Struktur zeigte. Nachdem er zweimal aus siedendem Aceton umkristallisiert war, erschien er in Gestalt weisser Nadeln und besass den Schmelzpunkt 71°; der Körper war frei von Stickstoff. Die erste Annahme, dass ein Cholesterin oder diesem ähnlicher Korper vorliege, wogegen freilich schon der niedere Schmelzpunkt sprach, erwies sich bald als falsch, da sowohl die Salkowsky'sche Reaktion mit conc. Schwefelsäure und Chloroform, als auch die Liebermann'sche mit Eisessig und Schwefelsäure ein negatives Resultat hatte. Die Substanz blieb in conc. Essigsäure ungelöst und behielt ihren Schmelzpunkt bei. Gegen andere Säuren verhielt sie sich ebenfalls indifferent; selbst bei zwölfstündigem Erhitzen mit conc. Schwefelsäure und Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 100° wurde keine Einwirkung erzielt; der Schmelzpunkt erlitt auch hierdurch keine Veränderung. Das Verhalten gegen Alkali wurde geprüft, indem mehrmals eine Mischung gleicher Teile in absolutem Alkohol gelöst und zur Trockene eingedampft wurde; der Rückstand, mit verdünntem Alkohol aufgenommen und Kohlensäure eingeleitet, wurde filtriert und das Filtrat bei Siedehitze mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt; es trat keine Abscheidung ein. Der auf dem Filter hinterbliebene Rückstand wurde nach dem

Auswaschen aus siedendem Aceton umkristallisiert und zeigte wieder den Schmelzpunkt 71°; mithin hatte der Körper auch durch Kalihydrat keine Veränderung erlitten Dieser Indifferentismus gegen Säuren und Alkalien, sowie der Schmelpunkt liessen einen oder mehrere Kohlenwasserstoffe der Methanreihe vermuten, was sich durch die Elementaranalyse bestätigte; diese ergab:

I.

0,1412 Substanz lieferten 0,4396 CO_2 = 0,1199 C
= 84,91 Proc.
0,1881 H_2O = 0,0209 H
= 14,78 Proc.

II

0,1524 Substanz lieferten 0,4748 CO_2 = 0,1295 C
= 84,97 Proc.
0,2043 H_2O = 0,0227 H
= 14,89 Proc.

Demnach im Mittel; 84,94 Proc. C, 14,84 Proc. H.

Erwähnt sei noch, dass derselbe schön kristallisierende, und zwar in ziemlich bedeutender Menge später bei Verseifung des Safranfarbstoffes mit Aetzkali aus einem aetherischen Auszug der Schmelze erhalten wurde.

Es wurden mehrfach schon in Pflanzenteilen, speciell auch in Blüten, solche Kohlenwasserstoffe der Fettreihe nachgewiesen. Allem Anschein nach stehen sie in gewisser Beziehung zum Farbstoff und dürfte für die gelbe und gelbrote Farbe im Pflanzenreich stets derselbe Körper vorliegen. So wies F. Wirth[1]) im Farbstoff der Ringelblume (Calendula officinalis) ebenfalls aus einer Acetonlösung kristallisierend einen Kohlenwasserstoff mit 85,61 Procent Kohlenstoff und 14,53 Procent Wasserstoff nach,

1) Dissert. Erlangen 1891.

welcher einen Schmelzpunkt von 63° zeigte. Ferner bekam B. Börner[1]) aus dem Petrolaetherauszug von Arnica-Blüten einen aus Aceton kristallisierenden Körper mit 84 Procent Kohlenstoff, 16 Procent Wasserstoff, welcher ebenfalls als eine Verbindung der Reihe C_nH_{2n+2} oder Gemenge solcher erkannt wurde; als Schmelzpunkt wurde hier 63° festgestellt. Einen ebensolchen Körper, mit dem Schmelzpunkt 71,5° und 84,81 Procent Kohlenstoff, 14,84 Procent Wasserstoff erhielt aus dem Farbstoff der Tomate (Lycopersicum esculentum) C. Ehring.[2]) Der aus Crocus erhaltene zeigte mit dem letztgenannten die vollkommenste Uebereinstimmung, auch im Schmelzpunkte. Da nach Abscheidung des Kohlenwasserstoffs eine Veränderung des Tomatenfarbstoffs nicht bemerkt wurde, glaubt Verfasser auch nicht, dass jener Körper mit der charakteristischen Färbung im Zusammenhang steht; immerhin bleibt aber die auffallende und interessante Thatsache bestehen, dass diese öfter beobachtete Substanz bisher nur als Begleiter der gelben und rotgelben Pflanzenfarbstoffe gefunden wurde.

Der Farbstoff.

Die zuerst angewandte Methode der Reingewinnung des Safranfarbstoffes, welcher wegen seiner Eigenschaft mit konzentrierter Schwefelsäure verschiedene Färbungen zu geben, „Polychroit“ genannt wurde und deren sich Quadrat, sowie Rochleder und L. Mayer bedienten, beruht darauf, dass die Narben mit Aether von Fett und aetherischem Oel befreit, mit Wasser ausgekocht und aus diesem wässerigem Auszug der Farbstoff mit

1) loc. cit.

2) Dissert. München 1896.

Bleiessig gefällt wurde. Nach dem Auswaschen wurde der Bleiniederschlag mit Schwefelwasserstoff zerlegt, das Schwefelblei, welches den Farbstoff zurückhält, gewaschen und mit Alkohol extrahiert; der nach dem Verdunsten des Weingeistes erhaltene Körper, welcher für den reinen Farbstoff gehalten wurde, besass nach Quadrat die Zusammensetzung

C = 54,54 Procent,
H = 5,96 „
O = 39,50 „

und es wurde hiernach von Rochleder und Mayer die Formel des Crocins zu $C_{58}H_{84}O_{30}$ berechnet. Für das hieraus durch verdünnte Säuren erhaltene Crocetin, welches zum Unterschied von Crocin in Wasser fast unlöslich ist, fand L. Mayer:

C = 64,45 Procent,
H = 7,39 „
O = 28,16 „

Hieraus wurde für Crocetin die Formel $C_{34}H_{46}O_{11}$ berechnet. Weiss wandte eine andere Methode bei der Darstellung des Crocins an, indem er den Safran erst mit Aether, dann mit Wasser auszog, zu dem wässerigen Auszug Weingeist setzte, filtrierte und aus dem Filtrat den Farbstoff mit Aether fällte; das erhaltene Produkt konnte indessen, wie auch später nachgewiesen wurde, kein einheitlicher Köper sein.

R. Kayser bediente sich eines von obigen völlig verschiedenen Verfahrens zur Darstellung seines Crocins und zwar benutzte er die Eigenschaft gereinigter Tierkohle leicht Farbstoff aufzunehmen, welche Methode schon häufig zur Reingewinnung derartiger indifferenter Körper mit Erfolg angewendet wurde. Der mit Aether erschöpfte Safran wurde mit Wasser extrahiert, der Auszug mit Knochenkohle, welche vorher mit Salzsäure und Weingeist behandelt war, geschüttelt, wobei der Farbstoff grössten-

teils von der Kohle aufgenommen wird; dann wurde filtriert, die farbstoffhaltige Kohle ausgewaschen, getrocknet und mit 90 procentigem Alkohol ausgekocht und filtriert. Nach dem Verdunsten des Weingeistes hinterblieb eine spröde gelbbraune Masse, welche zerrieben ein rein gelbes Pulver darstellte. Dieses so erhaltene Crocin besitzt folgende Eigenschaften. Es ist in Wasser und verdünntem Alkohol leicht löslich, wenig löslich in absolutem Alkohol und kaum in Aether. Mit konzentrierter Schwefelsäure treten die charakteristischen Farbenreaktionen ein, welche schon lange zur Prüfung von Safranpulver dienten; zuerst intensive Blaufärbung, dann violette, kirschrote und schliesslich braune Färbung. Konzentrierte Salpetersäure giebt ebenfalls tiefblaue Lösung, die aber rasch in Braunfärbung umschlägt; Salzsäure (25 procentig) löst mit gelber Farbe ohne Umschlag. Bei Erwärmen mit Kalkwasser oder Bleiessiglösung zerfällt das Crocin unter Abscheidung von Crocetin; in Lösung bleibt Zucker. Die Analyse des Kayser'schen Crocins ergab:

	I	II	für $C_{44}H_{70}O_{28}$ berechnet:
C =	49,91	50,43	50,48 Proc.
H =	6,82	6,84	6,68 „
O =	—	—	42,83 „

Den wesentlich höher gefundenen Kohlenstoffgehalt des von Quadrat untersuchten Crocins (54,54 Proc.) erklärt Verfasser dadurch, dass, infolge der Darstellungsmethode des in der Wärme verwendeten Bleiessigs teilweise Spaltung eingetreten war und somit Gemenge von Crocin und Crocetin vorlagen, welch letzteres einen grösseren Kohlenstoffgehalt besitzt. Durch verdünnte Säuren wird bekanntlich wässerige Crocinlösung entfärbt unter Ausscheidung orangefarbiger Flocken, welche als Crocetin, Spaltungsprodukt des Crocins, bezeichnet werden.

Crocetin stellt nach Kayser ein hochrotes Pulver dar, welches nur spurenweise in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich ist, wodurch es sich vom Crocin unterscheidet. Zusatz von wenig Alkali bewirkt rasche Lösung in Wasssr mit orangegelber Färbung; aus dieser fällt auf Säurezusatz das Crocetin wieder in orangefarbigen Flocken aus. Gegen Schwefelsäure und Salpetersäure verhält es sich wie Crocin. Die Zusammensetzung des Crocetins wird folgendermassen angegeben:

	I	II	für $C_{34}H_{46}O_9$ berechnet:
C =	67,91	67,86	68,22 Proc.
H =	7,81	7,84	7,69 „
O =	—	—	24,08 „

Für die Spaltung bei Behandlung des Crocins mit verdünnter Salzsäure etc. wurde folgende Gleichung aufgestellt:

$$2\ C_{44}H_{70}O_{28} + 7\ H_2O = C_{34}H_{46}O_9 + 9\ C_6H_{12}O_6.$$

Obwohl Versuche gezeigt haben, dass das aus einer gewogenen Crocinmenge erhaltene Crocetin in seinem Gewicht gewisse Uebereinstimmung nach obiger Formel besass, so scheint es doch zweifelhaft, dass die Zersetzung des Farbstoffes so glatt verlaufen sollte; um so mehr, wenn man die nicht ganz einwandfreie Darstellungsweise, welche die Gegenwart anderer Pflanzenbestandteile durchaus nicht ausschliesst, berücksichtigt. Ferner scheint es nicht erwiesen, dass thatsächlich eine Spaltung des Farbstoffes durch Säuren stattfindet, wogegen auch der Umstand spricht, dass kein flüchtiges Zersetzungsprodukt hierbei beobachtet wurde. Da endlich das sogenannte Crocetin mit Ausnahme seiner Unlöslichkeit in Wasser alle Eigenschaften des Safranfarbstoffes, besonders das charakteristische Verhalten gegen konzentrierte Schwefelsäure zeigt und durch die geringste Menge Alkali wieder in den wasserlöslichen, intensiv gelbfärbenden Körper umgewandelt wird, so lag eher die Vermutung

nahe, dass auch hier in der Pflanze der eigentliche Farbstoff wie so häufig als schwache Säure auftritt.

Aus diesen Gründen erschien es aussichtsvoller, bei der Untersuchung des Farbstoffes direkt von dem bisher als Crocetin bezeichneten Körper auszugehen und im Verlauf der Prüfung zeigte es sich, dass die bisherige Annahme eines Glykosids im Safranfarbstoff kaum aufrecht erhalten werden kann. Erwähnt sei auch noch eine Angäbe von Schunck und Marchlewski,[1]) welche gelegentlich einer Prüfung des Safranzuckers mit Phenylhydrazin die von Kayser angenommene Zusammensetzung des Crocins, sowie seine Spaltungsgleichung bezweifeln und die Frage der Zusammensetzung des Crocins und Crocetins noch für offen halten. Auch wird darauf aufmerksam gemacht, dass nach den Analysen von Kayser die einfachere Formel $C_{15}H_{20}O_4$ dieselbe Berechtigung hat, wie die kompliciertere $C_{34}H_{46}O_9$.

		Berechnet für: $C_{34}H_{46}O_9$	Berechnet für: $C_{15}H_{20}O_4$	Gefunden: (Kayser) I	II
Procent	C	68,22	68,18	67,91	67,86
„	H	7,69	7,57	7,81	7,84
„	O	24,09	24,25	—	—
		100,00	100,00		

Dagegen erscheint die Annahme eines anderen von Kayser[2]) zuerst beobachteten Glykosids, von ihm „Pikrocrocin“ oder Safranbitter genannt, gerechtfertigt, da Schunck und Marchlewski[3]) damit ein charakteristisches Osazon Schmelzpunkt 205° erhielten. Der aetherische Auszug wurde eingedampft, mit Wasser und

1) Anal. d. Chem. u. Pharm, 278, 357.
2) Ber. d. d. chem. Ges. 17, 2233.
3) loc. cit.

verdünnter Schwefelsäure verrührt und im Dampfstrom das aetherische Oel abdestilliert. Die Lösung wurde mit Bleicarbonat und Schwefelwasserstoff behandelt und nach dem Eindampfen mit Phenylhydrazin, wobei das charakteristische Osazon erhalten wird. Diese Art der Darstellung spricht in der That für die Anwesenheit eines Glykosides, da eine mechanische Beimengung von Zucker hierbei ausgeschlossen ist.

Bei der vorliegenden Untersuchung des Safrans konnte indessen dieses Pikrocrocin, das jedenfalls nur in sehr geringen Mengen im Safran enthalten ist, nicht gefasst werden.

Zunächst möge nun das zur Reingewinnung des Farbstoffs angewandte Verfahren folgen. Der von Fett befreite Safran wurde mit der zehnfachen Menge Wasser angerührt und unter Zusatz von wenig verdünnter Schwefelsäure der Destillation mit gespannten Wasserdämpfen unterworfen, wobei dass aetherische Oel vollständig überging. Das Destillat wurde sofort mit Aether ausgeschüttelt, letzterer verjagt, das aetherische Oel mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet und bis zur Verarbeitung vor Luft und Licht geschützt aufbewahrt. Hierauf wurde der Destillationsrückstand vorsichtig mit Natronlauge versetzt, bis der Farbstoff eben in Lösung ging, dann wurde die Flüssigkeit abgegossen, die Rückstände noch dreimal mit warmem Wasser ausgezogen und die vereinten Farbstofflösungen in grossen Schalen auf dem Wasserbade etwa auf den fünften Teil eingedampft. Aus dieser Lösung wurde durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure der Farbstoff in Gestalt hellroter Flocken gefällt, mit viel Wasser ausgewaschen, abgesaugt, auf Thontellern und schliesslich bei 100° im Trockenschrank von Wasser befreit. Eine Veränderung des Farbstoffes durch den Alkali-

zusatz war nicht zu befürchten, denn A. Hansen[1]) hat durch seine Versuche nachgewiesen, dass Natronlauge den Farbstoff von Blüten und Früchten nicht verändert; er gründet hierauf sogar eine Methode zu dessen Reindarstellung. Es wird dort der alkoholische Auszug der Blumen unter Zusatz von Natronlauge längere Zeit zum Sieden erhitzt, um die Fettsäuren zu verseifen, das getrocknete Extraktionsprodukt mit Petrolaether ausgezogen und hieraus das sog. „Blumengelb" in Nadeln kristallisiert erhalten.

Aus einem Kilogramm Safran können auf obige Weise ungefär 80 Gramm reinen Farbstoffs erhalten werden. Der Körper stellt nach dem Zerreiben ein lockeres, rotbraunes Pulver dar, welches in Wasser ganz unlöslich, in Alkohol und Aether dagegen leicht löslich ist. Bei dem geringsten Zusatz von Alkali zum Wasser tritt sofortige Lösung ein, welche auf Säurezusatz wieder aufgehoben wird. Mit den meisten Metallsalzen geben die Lösungen des Farbstoffs rote oder braunrote Ausscheidungen so zum Beispiel

Eisenchlorid:	rotbaune	Fällung,
Kupfersulfat:	hellbraune	„
Chlorzink:	orangefarbene	„
Bleiacetat:	rotgelbe	„
Bas. Bleiacetat:	ebensolche	„

Diese Niederschläge stellen die betreffenden Verbindungen mit den Metallen dar, jedoch wurde der Metallgehalt dieser Körper als zu wechselnd konstatiert, um hieraus Rückschlüsse für den Farbstoff zu gestatten. Von besonderem Interesse war dagegen das Verhalten des Farbstoffs gegen koncentrierte Schwefelsäure. Die Farbenerscheinungen und Umschläge traten damit noch

1) A. Hansen, Die Farbstoffe der Blüten und Früchte, 1884.

viel charakteristischer und reiner auf, als mit dem Kayser'schen Crocin oder Crocetin; besonders die tiefblaue und ebenso kirschrote Färbung hielt länger an. Fehling'sche Lösung wird von dem Farbstoff nicht reduziert. Beim Erhitzen auf Platinblech färbte sich die Substanz zuerst dunkler, dann verbrannte sie unter Ausstossung gelber Dämpfe mit heller Flamme ohne Rückstand; dabei trat ein eigentümlicher, an Juchten erinnernder Geruch auf. (Das Crocin Kaysers entwickelt beim Erhitzen deutlichen Karamelgeruch und hinterlässt einen wägbaren Rückstand.) Bei der trockenen Destillation entweichen bis 150° bei allmählicher Dunkelfärbung des Körpers reichlich die oben erwähnten gelben Dämpfe, dann geht zwischen 160—200° ein braunes, teerartiges Produkt über, das aber über die Natur des Farbstoffes keinen Aufschluss geben konnte; in der Retorte blieb eine geringe Menge äusserst lockerer, glänzend schwarzer Kohle zurück. Gegen den Sauerstoff der Luft, wie auch gegen Oxydationsmittel ist der Farbstoff sehr beständig Ein Acetylierungsversuch zur näheren Charakterisierung war erfolglos; der Farbstoff wurde zu diesem Zweck mit Essigsäureanhydrid und Acetylchlorid unter Zusatz von wenig entwässertem Natriumaceta am Rückflusskühler erhitzt; auch nach fünfstündiger Behandlung war nur ein geringer Teil in Lösung gegangen und beim Eingiessen in Wasser wurde keine Abscheidung beobachtet. Ebensowenig war eine Acetylierung im geschlossenen Rohr oder eine Benzoylierung mit Benzoylchlorid am Rückflusskühler herbeizuführen. Auch die Auffindung eines Lösungsmittels für den Farbstoff, woraus er kristallinisch erhalten werden könnte, stiess auf grosse Schwierigkeiten. Nur aus Aceton, welches den Farbstoff sehr leicht löst, konnten nach wochenlangem Stehen im Vacuum kleine kristallinische Blättchen in warzenförmiger Anordnung erhalten werden; sie sind im auffallenden Licht

fast schwarz; in durchfallendem tief dunkelrot und zeigen die Farbenreaktionen mit Schwefelsäure in besonders schöner Weise. Eine nochmalige Umkrystallisierung zum Zweck einer Elementaranalyse war leider wegen der geringen Ausbeute nicht durchführbar.

Quadrat[1]) hat schon bei seiner Untersuchung des Safranfarbstoffes (1851) beobachtet, dass durch konzentrierte Alkalien bei 100° eine Zersetzung des Farbstoffes eintritt; bei der Destillation geht ein ölartiger Körper über, welcher von dem Safranöl verschieden riecht, leichter als Wasser ist, aber nach längerer Zeit zu einer bräunlichen Masse erstarrt, die in Wasser untersinkt, Diese Destillationsprodukte können nicht weiter in Betracht kommen, da sich die Darstellungsweise des hierzu benutzten Farbstoffs, wie schon erwähnt, nicht als einwandfrei herausgestellt hat. Da aber inzwischen schon öfter durch die Einwirkung starken Alkalis auf Pflanzenfarbstoffe und Untersuchung der hierdurch entstandenen Zersetzungsprodukte ein Einblick in die Zusammensetzung der färbenden Bestandteile erhalten wurde, so schien auch hier dieser Weg nicht aussichtslos zu sein.

Zuerst wurde der Farbstoff in alkoholischer Lösung mit Aetzkali behandelt; hierbei fand auch nach längerem Erhitzen keine Einwirkung statt. Hierauf wurde nach Kossel und Obermüller[2]) durch Einwirkung von Natriumaethylat eine Zerlegung des Farbstoffs versucht; jedoch erwiess sich auch dies Verfahren noch nicht durchgreifend genug. Die wässerigen Lösungen waren in beiden Fällen stets noch stark gelb gefärbt und der Farbstoff ging beim Ausschütteln mit Aether teilweise in diesen über. Eine vollständige Verseifung gelang nach wiederholten Versuchen erst durch mehrstündiges, vorsichtiges

1) Jahresber. d. Chem. IV, 552.

2) Ztschr. f. physikal. Chem. XIV, 599.

Schmelzen mit Aetzkali. Zu diesem Zweck wurden etwa 20 Gramm des nach dem beschriebenen Verfahren hergestellten Farbstoffs (Crocetin) allmählich in Aetzkali, welches mit wenig Wasser im Silbertiegel flüssig gehalten wurde, eingetragen. Dann wurde sehr vorsichtig bei kleiner Flamme erhitzt, da bei Ueberhitzung rasch eine vollständige Zersetzung eintritt. Von Zeit zu Zeit wurden kleine Proben herausgenommen und mit Aether ausgeschüttelt, welcher anfangs noch stark gelb gefärbt wurde, Erst nach fünf- bis sechsstündigem Erhitzen, wobei die Masse zuletzt stark schäumte, war allmählich völlige Verseifung eingetreten und der Aether blieb beim Ausschütteln farblos. Letzterer hinterliess nach dem Verdunsten einen grösseren Rückstand, welcher in Alkohol schwer löslich war; er löste sich aber leicht in Aceton und bestand zum grössten Teil aus dem oben beschriebenen Kohlenwasserstoff der Fettreihe. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Aceton wurde er wieder ganz rein erhalten und die Analyse, sowie Schmelzpunktbestimmung zeigten die völlige Uebereinstimmung mit dem aus dem Petrolaetherauszug erhaltenen Körper.

Das braune Reaktionsprodukt der Schmelze wurde nach dem Erkalten mit Wasser ausgekocht und dadurch eine Seifenleimlösung erhalten, welche mit schwefelsaurem Ammon versetzt und erhitzt wurde; auf diese Weise konnte Neutralisation und Aussalzung der Seifen gleichzeitig erreicht werden. Die Seifen wurden abfiltriert, mit Seesand zur Trockene gebracht, im Soxhlet-Apparat mit Aether behandelt, dann in 70 procentigem Alkohol gelöst und durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt. Die Reinigung und Trennung der Fettsäuren geschah ganz analog dem oben beim Fett angewandten Verfahren mittels fraktionierter Fällung als Baryumsalze. Es konnten hier nur zwei charakteristische Hauptfraktionen nach Vereinigung der ähnliche Werte gebenden Fällungen erhalten werden,

deren Barytgehalt auf bestimmte Fettsäuren schliessen liess; hierzu wurde die Verseifung weiterer 40 Gramm Farbstoff nötig. Je zwei Proben der beiden Hauptfraktionen ergaben:

I

a) 0,1524 Baryumsalz = 0,0515 $BaSO_4$ = 0,0303 Ba
= 19,88 Proc,

b) 0,1056 Baryumsalz = 0,0361 $BaSO_4$ = 0,0212 Ba
= 20,08 Proc.

II

a) 0,1173 Baryumsalz = 0,0427 $BaSO_4$ = 0,0251 Ba
= 21,39 Proc.

b) 0,1826 Baryumsalz = 0,0666 $BaSO_4$ = 0,0392 Ba
= 21,47 Proc.

Da Stearinsäure 19,49 Proc., Palmitinsäure 21,17 Proc. Baryum zur Bildung ihrer Barytsalze verlangen, so musste hier auf die Gegenwart dieser beiden Säuren geschlossen werden, da auch der Schmelzpunkt der aus obigen Baryumsalzen befreiten Fettsäuren für sie stimmte; er betrug für I = 68°, II = 61,5°.

In der von Fettsäuren befreiten Lauge wurde wieder auf Glycerin geprüft und die Flüssigkeit zu diesem Zweck eingedampft und mit Natriumcarbonat neutralisiert. Hierauf wurden mittels Alkohol die Alkalisalze abgeschieden, abfiltriert und der Alkohol verdunstet. Es hinterblieb kaum ein Rückstand, mit welchem die Glycerinreaktionen angestellt wurden. Diese verliefen völlig negativ und somit konnten hier die obigen Fettsäuren nicht als Glycerinester vorliegen.

Nach Entfernung des Kohlenwasserstoffs, sowie der Seifen, hinterliess das Schmelzprodukt beim Auskochen mit Wasser und verdünnter Schwefelsäure noch einen braunen, zähen Rückstand. Dieser löste sich leicht in heissem Alkohol, welche Lösung mit Tierkohle entfärbt und zur Trockene gebracht wurde. Hierbei hinterblieb

ein blättriger, schwach gelb gefärbter Rückstand, welcher einer näheren Prüfung unterzogen wurde. Da sich auf Zusatz von etwas konzentrierter Schwefelsäure, diese schwach rötlich färbte, wurde ein cholesterinartiger Körper vermutet und durch die folgenden Reaktionen dessen Gegenwart zweifellos bewiesen. Zunächst wurde die Liebermann-Burchard'sche Cholesterolreaktion angestellt; ein Teil der Substanz wurde in soviel Eisessig gelöst, dass in der Kälte keine Ausscheidung erfolgte, dann tropfenweise konzentrierte Schwefelsäure zugesetzt. Zuerst färbte sich die Flüssigkeit rötlich, dann trat Blaufärbung, zuletzt Grünfärbung ein. Zur weiteren Bestätigung folgte die Hesse-Salkowski'sche Reaktion, wobei ein kleiner Teil des Körpers, in konzentrierter Schwefelsäure gelöst, rosarote Färbung ergab; bei grösseren Mengen trat gelbrote Färbung und die charakteristische grüne Fluorescenz in der Schwefelsäure auf; beim Schütteln dieser Lösung mit Chloroform nahm letzteres Rotfärbung an. Auch die Schiff'sche Reaktion mit Salpetersäure und Ammoniak zeigte durch ihr Auftreten (Rotfärbung die Gegenwart eines Cholesterins an.

Um nun diesen Körper näher charakterisieren zu können, war es vor allem nötig, ihn in reinem Zustand und grösserer Menge zu besitzen. Zu diesem Zweck wurde der Rest des noch zur Verfügung stehenden Farbstoffes, etwa 25 Gramm, nach dem obigen Verfahren mit Aetzkali behandelt. Es konnte, auch aus verschiedenen Stadien der Verseifung, stets nur dies eine Cholesterin erhalten werden und nach zweimaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol stellte es eine blätterige, fast farblose krystallinische Masse dar, welche bei 136° schmolz. Da auch aus anderen Lösungsmitteln, wie Methylalkohol, Aether, Petrolaether kein für die Analyse genügend reines Präparat erhalten werden konnte, da offenbar stets noch der erwähnte Kohlenwasserstoff in

geringer Mènge zugegen war, so wurde ein Teil der Substanz durch Acetylierung und hierauf folgende Verseifung mittelst Natriummethylat gereinigt. Der Schmelzpunkt lag nun bei langsamem Erhitzen zwischen 136 und 137°. Der Körper stellte eine rein weisse Masse dar, welche aus dünnen, fettglänzenden, krystallinischen Blättchen bestand. Er löste sich leicht in heissem Alkohol, in Aether, Chloroform, Benzol; schwer in kaltem Alkohol. Aus verdünntem Alkohol krystallisiert er mit Krystallwasser, aus Aether dagegen in äusserst feinen, krystallwasserfreien Nadeln, was für Cholesterine charakteristisch ist. Die Analyse des aus Alkohol erhaltenen Körpers ergab:

I. 0,1622 lufttrockene Substanz verloren bei 100°: 0,007 g = 4,31 Procent.

II. 0,2354 lufttrockene Substanz verloren bei 100°: 0,0103 g = 4,37 Procent.

Der Krystallwassergehalt betrug demnach im Mittel 4,34 Procent.

Berechnet für:		Gefunden:	
		I	II
$C_{27}H_{44}O + H_2O$	$C_{27}H_{46}O + H_2O$	4,31	4,37
4,47%	4,45%	4,34%	

I. 0,2105 kristallwasserfreie Substanz lieferten:

0,6516 CO_2 = 0,1777 C = 84,42 Proc. Kohlenstoff;
0,2187 H_2O = 0,0243 H = 11,54 „ Wasserstoff;
3,39 „ Sauerstoff.

II. 0,2652 kristallwasserfreie Substanz lieferten:

0,8210 CO_2 = 0,2240 C = 84,46 Proc. Kohlenstoff;
0,2781 H_2O = 0,0309 H = 11,65 „ Wasserstoff;
4,04 „ Sauerstoff.

	Berechnet für:		Gefunden:	
	$C_{27}H_{44}O$	$C_{27}H_{43}O$	I	II
C	84,37	83,96	84,42	84,46
H	11,46	11,91	11,54	11,65
O	4,17	4,16	4,04	3,89

Um festzustellen, ob auch hier, wie beim Cholesterin eine doppelte Bindung vorliegt, wurde mit der noch zur Verfügung stehenden Substanz der Versuch einer Bromierung vorgenommen. Zu diesem Zweck wurde nach dem von Wislicenus und Moldauer[1]) benutzten Verfahren für Cholesterin in Schwefelkohlenstofflösung gearbeitet. Die Bromlösung von bekanntem Gehalt wurde aus der Bürette zur einer bestimmten Menge des gelösten cholesterinartigen Körpers zutropfen gelassen. Hierbei verschwindet die Farbe des Broms sofort, ohne das Bromwasserstoff entwickelt wird und ein geringer Ueberschuss an Brom macht sich durch seine Färbung kenntlich; er muss vermieden werden, da sonst die spätere Reinigung des Bromids dadurch sehr erschwert wird. Es wurden von je 0,5 Gramm der Substanz einmal 0,208, das zweite Mal 0,204 g Brom verschluckt, was einer Addition von zwei Atomen Brom für ein Molekül $C_{27}H_{44}O$ entspricht:

Berechnet 0,199,
Gefunden 0,206.

Die Schwefelkohlenstofflösung des Dibromids wurde verdunstet und der Rückstand mit Aether aufgenommen. Auf Zusatz von Alkohol schieden sich nach kurzer Zeit feine, schwach gelb gefärbte Nadeln ab, welche nach dem Umkrystallisieren fast farblos erhalten wurden und ähnlich dem Cholesterindibromid nahe bei 100° unter Dunkelfärbung und Zersetzung schmolzen.

Somit addiert ein Molekül dieser Verbindung ein Molekül Brom und besitzt demnach, wie das Cholesterinmolekül eine Aethylenbindung. Nach diesen Resultaten liegt offenbar ein Isomeres von Cholesterin vor und zwar stimmen die gefundenen Zahlen sehr gut mit der von Mauthner und Suida[2]) aufgestellten wasserstoffärmeren

1) Ann. Chem. 146, 175.
2) Monatsh. f. Chem. XV. 362.

Formel des Gallensteincholesterins ($C_{27}H_{44}O + H_2O$) überein; auch im Aussehen besitzt es mit diesem grosse Aehnlichkeit. Der Schmelzpunkt dagegen ist wesentlich niedriger; dieser beträgt für Gallenstein-Cholesterin nach O. Hesse[1]) 145°, nach Reinitzer[2]) 148,5; der hier beobachthte nähert sich mehr dem des Phytosterins von O. Hesse:[3]) 13—2133°. Wenn man das hohe Molekulargewicht der Cholesterine berücksichtigt, so kann es nicht überraschen, dass die Zahl dieser in der Natur sehr verbreiteten Körper durch Isomerien sehr gross wird.

Der erste Entdecker des „Cholesterins im Pflanzenreich" war G. M. R. Benecke[4]), welcher es 1862 aus Saaterbsen, jungem Grün etc. darstellte und von dem er sagt, dass es sich allgemein im Pflanzenreich gerade da finde, „wo der Lebensprocess und die Entwickelung der organischen Formen ihre reichste Entfaltung erfahren". Thoms[5]) schlägt für die im Pflanzenreich vorkommenden hochmolekularen ungesättigten Alkohole, welche dem Cholesterin gleiche oder ähnliche Farbenreaktionen geben, den Namen „Phytosterin" vor; ursprünglich stammt diese Bezeichnung schon von O. Hesse[6]) (1878). Die wichtigsten dieser in jüngster Zeit vielfach untersuchten Körper — die letzte ausführliche Arbeit stammt von A. Bömer[7]) — seien in folgender Uebersicht noch einmal mit Angabe ihrer Schmelzpunkte angeführt; es wurden dabei nur die echten Phytosterine berücksichtigt, die also dem Gallensteincholesterin höchst wahrscheinlich

---

1) Ann. Chem. 192, 177.
2) Monatsh. f. Chem. IX. 425.
3) loc. cit.
4) Ann. Chem. Pharm. 122, 249.
5) Archiv d. Pharm. 235. 39.
6) loc. cit.
7) Ztschr. f. Unters. d. Nahr. u. Genussmittel 1898. 21.

isomer sind und ebenfalls nur eine alkoholische Hydroxylgruppe, sowie eine doppelte Bindung besitzen.

a) Phytosterin

aus Saaterbsen nach Benecke[1])	136—137°
„ Calabarbohnen nach O. Hesse[2])	132—133°
„ Colchicumsamen nach Paschkis[3])	133°
„ Saubohnen nach H. Jacobson[4])	131—132,5°
„ Wicken „ „	134—135°
„ Erbsen „ „	132—133°
„ Lupinen nach E. Schulze und J. Barbieri[5])	136—137°
„ Lupinen nach H. Jacobson[6])	135,5—136,5°
„ diversen ölhaltigen Samen nach E. Heckel und F. Schlagdenhaufen[7])	135—138°
„ Pisum sativum nach Likiernik[8])	135°
„ Wiesenheu nach J. König[9])	134°
„ divers. fetten Oelen nach E. Salkowski[10])	132—134°
„ Rüböl nach O. Schweissinger[11])	133°
„ Sesamöl nach H. Villavecchia und G. Fabris[12])	137,5°
„ Tomatenfarbstoff nach E. Ehring[13])	138°

1) loc. cit.
2) loc. cit.
3) Ztschr. f. physiol. Chemie VIII. 356.
4) Ztschr. f. physiol. Chemie XIII. 32.
5) Journ. f. prakt. Chemie N. F. XXV. 159.
6) loc. cit.
7) Compt. rend. 1886. 102. 1317.
8) Ztschr. f. physiol. Chemie XV. 427.
9) Landw. Vers. Stat. 1873. 16. 47.
10) Ztschr. f. anal. Chemie 1887. 26. 557.
11) Chem. Centralbl. 1891. II. 229.
12) Ztschr. f. angew. Chemie 1893. 505.
13) loc. cit.

b) Paraphytosterin aus Samenschalen von Phaseolus vulgaris nach Likiernik[1])	149—150
b) Paracholesterin aus Loheblüte (Aethalium septicum) nach J. Reinke und H. Rodwald[2])	134—134,5°
d) Hydrocarotin aus Carotten (Daucus carota) nach Arnaud[3])	136,5°
e) Caulosterin aus dem hypokotylen Glied von Lupinenkeimlingen nach Schulze und Barbieri[4])	158—159°
f) Sitosterin (Gerstencholesterin aus Gerstenkeimen nach Hilger und Wallerstein[5])	137—138°
„ Roggen und Weizenkeimlingen nach R. Burián[6])	137,5°
g) Ergosterin aus Mutterkorn (Secale cornutum) nach Tanret[7])	154°

Der Schmelzpunkt der meisten Phytosterine schwankt nach diesen Angaben zwischen 132 und 138°. Diese Körper scheinen im Pflanzenreiche noch viel verbreiteter zu sein, als man anfangs anzunehmen geneigt war; über ihre Funktionen weiss man aber ebensowenig etwas

---

1) loc. cit.
2) Ann. Chem. 207. 229.
3) Compt. rend. 102. 1319.
4) loc. cit.
5) Forsch. Ber. III. [12] (1896).
6) Monatsh. f. Chem. (1897) XVIII. 551.
7) Ann. de chim. et de phys. [6] XX. 289.

sicheres, wie über die des tierischen Cholesterins und Lecithins. Hoppe-Seyler[1]) glaubt, dass Cholesterin bei der Zellbildung nicht thätig, sondern ein bei dem allgemeinen Lebensprocess entstehendes Spaltungsprodukt sei. Hilger und Wallerstein[2]) schreiben dem Phytosterin im pflanzlichen Organismus eine ähnliche Rolle zu; die Vermehrung des Cholesterins während des Keimungsprocesses erklären sie durch die Annahme, dass bei dem Oxydationsvorgange der Keimung ein Teil der Fettsäuren zu Kohlensäure oxydiert, während gleichzeitig ein anderer Teil zu Cholesterin reduciert wird.

Auch in einem Blütenfarbstoff wurde schon einmal Phytosterin und zwar als Ester aufgefunden. Wirth[3]) und Kirchner[4]) wiesen im gelbroten Farbstoff der Ringelblume (Calendula officinalis) ein Cholesterin mit zwei Hydroxylgruppen vom Schmelzpunkt 229—230° nach und gaben diesem die Formel $C_{26}H_{42}(OH)_2$. Dieses soll in Verbindung mit Pentadecylsäure, Palmitinsäure, Margarinsäure, Laurinsäure und Myristinsäure als Cholesterinester den wesentlichen Bestandteil jenes Farbstoffes ausmachen. Ferner ist der Farbstoff der Tomate (Lycopersicum) nach den Untersuchungen C. Ehrings[5]) offenbar analog zusammengesetzt; es wird darin ein Chelesterinestergemenge nachgewiesen, bei welchem die Säurereste der einwertigen Fettsäuren Pentadecylsäure, Palmitinsäure, Margarinsäure und Stearinsäure als Componenten auftreten; auch gelang dort die Isolierung eines zweiwertigen Cholesterins der Formel $C_{26}H_{44}O_2$ mit dem Schmelzpunkt 245°, sowie eines einwertigen $C_{26}H_{44}O$ mit dem Schmelzpunkt 138°.

1) Hoppe-Seyler, Physiol. Chem. pag. 81.
2) loc. cit.
3) loc. cit.
4) Diss. Erlangen 1892.
5) loc. cit.

Diese Beobachtungen, sowie die Resultate bei vorliegender Untersuchung des Safranfarbstoffes berechtigen zu dem Schluss, dass das Phytosterin in der Natur auch die Rolle des Farbstoffträgers spielen kann; inwiefern dabei noch andere Körper, wie etwa der beobachtete Kohlenwasserstoff der Fettreihe, beteiligt sind, müssen weitere Versuche aufklären. Für die öfter aufgestellte Hypothese, dass die gleichfarbigen Blumen und Früchte einen und denselben Farbstoff enthalten, scheinen die nahen Beziehungen von Calendula-, Tomaten- und Safranfarbstoff eine nicht unwesentliche Stütze zu sein. Auch der gelbrote Farbstoff der Mohrrübe, Carotin und Hydrocarotin, muss jedenfalls zu dieser Klasse gerechnet werden. Besonders sei hierbei noch auf die völlig übereinstimmenden Schmelzpunkte der aus den Carotten-, Tomaten- und Safranfarbstoffen isolierten einwertigen Phytosterine hingewiesen.

Das aetherische Oel.

Quadrat[1]) erhielt durch Destillation des Safrans mit reinem Wasser ein Oel, das leichter als Wasser war und Henry[2]) beschreibt ein Safranöl, welches er durch Destillation der Blütennarben von Crocus sativus mit gesättigter Kochsalzlösung und Kalilauge darstellte; die Ausbeute betrug hier über 9 Procent. Letzteres Oel war schwerer als Wasser, gelb, dünnflüssig, besass Safrangeruch und brennenden Geschmack; an der Luft wurde es allmählich fest. Nach Weiss[3]) siedet das aetherische Safranöl bei 108—110° und besitzt Sauerstoffgehalt. R. Kayser[4]) übergiesst zur Gewinnung des Oels den

1) Journ. prakt. Chem. 56. 68.
2) Journ. Pharm. (2) 7. 400.
3) Jahresber. Pharmak. 1868. III. 35.
4) loc. cit. 2230.

Safran mit Wasser und destilliert dann im Kohlensäurestrom; das Destillat wird mit reinem Aether ausgeschüttelt und letzterer wieder im Kohlensäurestrom bei gelinder Wärme entfernt. Man erhält so ein aetherisches Oel, welches schwach gelb gefärbt ist, dünnflüssige Konsistenz und sehr intensiven Safrangeruch betitzt; es nimmt leicht Sauerstoff aus der Luft auf, wird dabei braun und verharzt. Um dies während der Darstellung zu verhüten, wurde die Destillation im Kohlensäurestrom vorgenommen.

Nach Kayser zählt das aetherische Safranöl zur Gruppe der Terpene, doch scheint seine Isolierung nach dem obigen Verfahren nicht vollkommen gelungen zu sein; auch genügt die blosse Angabe auf Grund einer Elementaranalyse, dass ein Terpen vorliegt, den heutigen Anforderungen nicht mehr, seit man durch die Forschungen O. Wallach's im Stande ist, die einzelnen Terpenkohlenwasserstoffe systematisch zu unterscheiden und in den Terpenen nur die wichtigsten Bestandteile der aetherischen Oele neben sauerstoffhaltigen Körpern erkannt hat. Dass Kayser's Safranöl kein nach jetzigen Begriffen reines Terpen war, erhellt schon aus dem Umstand, dass es noch den intensiven Safrangeruch besass und kein, auch nur annähernd konstanter Siedepunkt beobachtet werden konnte.

Zur vorläufigen Orientierung über die Bestandteile des aetherischen Oels von Crocus sativus konnten hier nur einige wichtige Reaktionen Platz finden; die Versuche zu einer ausführlicheren Chararakteristik sollen noch fortgesetzt werden.

Vorversuche im Kleinen hatten ergeben, dass in der Zusammensetzung des aetherischen Oels kein wesentlicher Unterschied beobachtet werden konnte, wenn die Destillation unter den gewöhnlichen Verhältnissen oder bei vermindertem Druck oder in der Kohlensäure-Atmosphäre

vorgenommen wurde; dagegen erwies sich ein geringer Zusatz von verdünnter Schwefelsäure zum Wasser für die bessere Ausbeute und Reinheit des Oels sehr vorteilhaft. Es wurden aus 2 Kilogramm Safran durch Destillation mit Wasserdämpfen 72,4 Gramm, somit 3,62 Procent aetherisches Oel erhalten. Dieses war kaum gelb gefärbt und besass ein spec. Gewicht von 0,8947 bei 15°. Der Geruch war terpentinartig, nicht an Safran erinnernd, beim Reiben in der Hand scharf, zu Thränen reizend, pfefferminzähnlich und zugleich an Kampfer erinnernd. Auch direkt nach der Destillation war das Oel inaktiv. Gegen Lakmus reagiert es schwach sauer. Bei der Fraktionierung begann die Destillation schon bei 156° und stieg dann allmählich auf 209°, bei welcher Temperatur die grösste Menge überdestillierte. Bei Anwendung höherer Temperaturen (bis 240°) trat offenbar teilweise Zersetzung ein; die Flüssigkeit färbte sich rasch dunkler und es hinterblieb eine braune harzige Masse. Auch waren die später übergehenden Bestandteile viel mehr der Verharzung unterworfen, als das bei 209° destillierte Produkt.

Da schon die erste Fraktion (das zwischen 156—176° Uebergegangene) einen nicht unwesentlichen Sauerstoffgehalt zeigte, ferner bei 176° eine grössere Menge überdestillierte und alle Fraktionen hohes specifisches Gewicht zeigten, lag die Vermutung nahe, dass Cineol anwesend sei. Es wurden deshalb die vereinigten Fraktionen mit Petrolaether verdünnt und Bromwasserstoff unter starker Kühlung eingeleitet, wobei ein weisser Niederschlag, Cineolhydrobromid $C_{10}H_{18}(OH)Br$ entstand. Dieser Niederschlag wurde abfiltriert, schnell auf Thon abgepresst und mit Kalilauge behandelt, wobei sich unter Abspaltung von Bromwasserstoff eine ölige, nach Cineol riechende Flüssigkeit abschied; die Ausbeute war zu gering, um damit eine sorgfältige Fraktionierung anstellen zu können, doch erstarrte das gegen 176° Uebergegangene in einer Kälte-

mischung und besass ein specifisches Gewicht von 0,918. Eine Analyse ergab Uebereinstimmung mit den für $C_{10}H_{18}O$ berechneten Werten:

0,1622 Substanz lieferten 0,4602 CO_2 = 0,1255 C.
= 77,37 Procent Kohlenstoff
0,1622 Substanz lieferten 0,1773 H_2O = 0,0197 H
= 12,14 Procent Wasserstoff

	Berechnet für: $C_{10}H_{18}O$	Gefunden:
C	77,92 Proc.	77,37 Proc.
H	11,69 „	12,14 „
O	10,39 „	—

Somit dürfte die Anwesenheit von Cineol nicht zweifelhaft erscheinen.

Mit einem anderen Teil des Oels wurde auf die Gegenwart von Pinen folgende Reaktion vorgenommen. In eine kleine Trockenente wurden etwa 20 cm³ des mit entwässertem Natriumsulfat getrockneten Oels gebracht und längere Zeit unter starker Kühlung trockener Chorwasserstoff eingeleitet. Das Oel erstarrte nach fünfstündiger Behandlung fast vollständig zu einer kampferartigen Masse, wobei dunkelbraune Färbung eintrat. Das Reaktionsprodukt wurde aus 96 procentigem Alkohol umkrystallisiert und bildete eine Masse klebriger Krystalle, deren Schmelzpunkt bei 122° (unk.) lag; das reine Pinenmonochlorhydrat, der sogenannte „künstliche Kampfer“ ($C_{10}H_{16}HCl$) schmilzt bei 125°. Die Analyse ergab hier ebenfalls befriedigende Uebereinstimmung:

0,1424 Substanz lieferten 0,3604 CO_2 = 0,0983 C
= 69,03 Procent Kohlenstoff;
0,14,24 Substanz lieferten 0,1233 H_2O = 0,0137 H
= 9,62 Procent Wasserstoff;
0,2216 Substanz ergaben 0,1835 AgCl = 0,0454 Cl.
= 20,48 Procent Chlor.

	Berechnet für: $C_{10}H_{16}HCl$	Gefunden:
C	69,56 Proc.	69,03 Proc.
H	9,86 „	9,62 „
Cl	20,58 „	20,48 „

Ein weiterer Beweis für die Anwesenheit von Pinen wurde durch die Darstellung der Verbindung $C_{10}H_{16}NOCl$ erhalten. Dieses Pinennitrosochlorid, welches nach A. von Baeyer[1]) als Bisnitrosylderivat aufgefasst werden muss, wurde analog der von Wallach[2]) benutzten Methode dargestellt. Ein Gemenge von je 25 Gramm Oel, Eisessig und rohem Aethylnitrit wurde unter starker Kühlung allmählich mit 12,5 cm^3 roher 33 (procentiger) Salzsäure versetzt. Das Pinennitrosochlorid schied sich in Form eines weissen krystallinischen Niederschlages ab und wurde durch Auflösen in Chloroform und Wiederausfällen mit Methylalkohol gereinigt. Eine Schmelzpunktbestimmung ergab 103°, eine Chlorbestimmung das folgende Resultat;

0,1810 Substanz lieferten 0,1293 AgCl = 0,0321 Cl
= 17,73 Procent Chlor.

	Berechnet für $C_{10}H_{16}NOCl$:	Gefunden:
Cl	17,61 Proc.	17,73 Proc.

Demnach enthält das Safranöl in seinen niedrig siedenden Anteilen ein Gemenge von Pinen und Cineol.

---

1) Ber. d. d. chem. Ges., 28, 648.
2) Ann. Chem. 245, 251; ferner 253. 251.

Der Zucker.

Trotz der vielseitigen Untersuchungen in den letzten Jahrzehnten, welche über die verschiedenen Zuckerarten angestellt wurden, ist man über die Natur des im Safran schon von Rochleder und Mayer erwähnten Zuckers, der als ein Spaltungsprodukt ihres Crocins aufgefasst wurde, noch immer im Unklaren geblieben. Nach Rochleder[1]) wäre der Safranzucker der gleiche, somit ein eigentümlicher, wie der von ihm aus dem Farbstoff der chinesischen Gelbschote, der Früchte von Gardenia grandiflora Loureiro und Gardenia florida L. (Fam. der Rubiaceen) erhaltene, was jedoch von späteren Forschern[2]) meist bezweifelt wurde. Auch in der Arbeit R. Kayser's[3]) findet diese sogenannte „Crocose" eine kurze Erwähnung; es wird dort dessen Reduktionsvermögen als nur halb so gross, wie das der Dextrose angegeben. 1 g Safranzucker in 100 cm³ Wasser gelöst, schieden 0,877 g Kupfer aus Fehling'scher Lösung als Oxydul aus, während Dextrose unter den gleichen Bedingungen 1,79 g Kupfer abschied.

Durch die bekannten, bahnbrechenden Arbeiten E. Fischer's ist man auch wieder auf die Untersuchung jener Crocose hingewiesen worden und sie musste bald als chemisches Individuum ihren Platz räumen. O. Nastvogel[4]) prüfte zuerst den Safranzucker mit Phenylhydrazin, wobei folgendermassen verfahren wurde. Der Safran (Crocus electus) wurde zuerst mit Aether, dann mit Wasser ausgezogen, die Lösung filtriert und bis zur völligen Abscheidung des Crocetins mit verdünnter

1) Jahresb. d. Chem. 1858. 475.

2) cfr. F. A. Flückiger, Pharmakognosie d. Pflanzenreichs 3. Aufl. 777.

3) loc. cit. 2232.

4) Ber. d. d. chem. Ges. 21. 988.

Salzsäure erwärmt. Das Filtrat wurde mit Tierkohle behandelt, neutralisiert und mit Phenylhydrazin erwärmt, wobei ein reichlicher Niederschlag von Phenylglykosazon vom Schmelzpunkt 205° erhalten wurde. Hieraus wurde der Schluss gezogen, dass die sogenannte Crocose jedenfalls teilweise aus Dextrose bestehe, doch konnte nicht entschieden werden, ob auch noch eine andere Zuckerart in ihr enthalten ist. In derselben Richtung untersuchten Schunck und Marchlewski[1]) den Safranzucker und kamen, allerdings nur auf den Schmelzpunkt des Osazons hin, zu dem Schluss, dass sowohl der Zucker aus Crocin, wie der aus Picrocrocin d-Glykose sei. Die Darstellung der für diese Untersuchungen benutzten Zuckerlösungen geschah nach der von Kayser angegebenen Methode.

Um nun die Natur dieses Safranzuckers endgiltig festzustellen, wurde vor allem Wert darauf gelegt, ihn in Lösung möglichst rein zu erhalten. Nach Entfernung des aetherischen Oels, sowie des Farbstoffes mit verdünnter Schwefelsäure, wurde das sauere Filtrat mit Aetzbaryt annähernd neutralisiert und der überschüssige Baryt in der Wasserbadwärme wieder mit Kohlensäure gefällt. Das Filtrat davon wurde fast bis zur Trockene eingeengt, mit grobem Seesand gemischt und die Masse im Soxhlet-Apparat mit wenig Methylalkohol extrahiert. Es gelang nur sehr schwer aus dieser Lösung krystallinische Ausscheidungen von Zucker zu erhalten; wohl traten solche beim Eindampfen im Vacuum und Verdunsten über Chlorcalcium ein, doch war die Ausbeute so gering, dass nur einige Versuche damit angestellt werden konnten. Die Krystalle besassen einen rein süssen Geschmack, eine äusserst feine, prismatische Struktur und den Schmelzpunkt 151°. Beim Erhitzen auf Platinblech trat Braunfärbung, Karamelgeruch und schliesslich Ver-

2) Ann. Chem. 278. 356.

kohlung ein. Das specifische Drehungsvermögen einer frich bereiteten Lösung des zur Trockene gebrachten Syrups betrug:

$$[\alpha]D = +47{,}4^0$$

Das Drehungsvermögen des durch Schmelzen entwässerten, amorphen Traubenzucker beträgt:

$$[\alpha]D = +48.27^0$$

Es wurde nun zunächst eine Vorprüfung zur Gewinnung des Glykosazons gemacht. Ein Teil der zur Syrupdicke eingedampften Zuckerlösung wurde mit einer Lösung von zwei Teilen Phenylhydrazinchlorhydrat, 3 Teilen Natriumacetat mit 20 Teilen Wasser so lange auf dem Wasserbade erwärmt, bis sich das Osazon reichlich abgeschieden hatte, was ungefähr $1^1/_2$ Stunden in Anspruch nahm. Nach dem Erkalten wurde abfiltriert, auf der Saugpumpe mit Wasser gut nachgewaschen und dann aus heissem, 90 procentigem Alkohol umkrystallisiert; der Schmelzpunkt des Osazons betrug 196°; nach zweimaligem Umkrystallisieren stieg er auf 202°.

Da anzunehmen war, dass der für Glykosazon noch zu niedere Schmelzpunkt von Verunreinigungen des käuflichen salzsauren Phenylhydrazins herrühre und auch von E. Fischer[1]) im späteren Verlauf seiner Untersuchungen zum Nachweis der Aldehyde, Ketone oder Zuckerarten statt der Mischung von salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat, die käufliche reine Base mit demselben Volumen 50 procentiger Essigsäure und der dreifachen Menge Wasser vorgeschlagen wird, so wurde bei der ferneren Herstellung des Osazons diese zweite Mischung angewandt und damit ein Präparat erzielt, welches schon nach einmaligem Umkrzstallisieren den Schmelzpunkt 205° zeigte. Das Gleiche war der Fall, wenn das käufliche salzsaure Phenylhydrazin vorher einige Mal aus Wasser frisch umkrystallisiert zur Verwendung kam. Bei allen

1) Ber. d. d. chem. Ges. 22. 90.

diesen Versuchen erwies sich überhaupt als unbedingt nötig, sehr reine Ausgangsmaterialien zur Anwendung zu bringen und vor allem höhere Temperaturen sorgfältig zu vermeiden, da sonst sehr häufig Zersetzungen eintreten und Körper erhalten werden, welche infolge fremder Einschlüsse schwer zu reinigen und für die weitere Verarbeitung nicht geeignet sind.

Das so gewonnene Osazon besass folgende Eigenschaften: Feine gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 205°, in Wasser fast unlöslich, in heissem Alkohol ziemlich löslich, beim Erkalten wieder auskrystallisierend. Unter dem Mikroskop zeigten die Kristalle genau den habitus wie Glykosazon, welches aus reinem Traubenzucker dargestellt war. Seine Lösung in Eisessig drehte das polarisierte Licht nach links. Es zeigte mithin alle Eigenschaften eines Glykosazons der Formel $C_{18}H_{22}N_4O_4$, welches aus Traubenzucker, Fruchtzucker, Mannose, Glykosamin oder Isoglykosamin entsteht[1]). Neben diesem Osazon konnte keine andere kristallinische Phenylhydrazinverbindung aus der Mutterlauge erhalten werden; auch der braune, nicht kristallinische Körper, den Schunck und Marchlewski[2]) in den Mutterlaugen ihres Osazons beobachteten, entsteht nur, wenn das Phenylhydrazin nicht ganz rein angewandt wird. Es kann somit die Behauptung obiger Autoren, dass neben d-Glykose in den Narben von Safranblüten keine andere Zuckerart enthalten ist, bestätigt werden.

---

1) E. Fischer, Ber. d. d. chem. Ges. 23. 2119.
2) loc. cit.

Die organischen Säuren.

Da über die im Safran vorhandenen organischen Säuren wenig bekannt ist und aus dem Auftreten gewisser Carbonsäuren, sogenannter Pflanzensäuren, Rückschlüsse auf die chemischen Vorgänge im Pflanzenleben gezogen werden können, so war eine diesbezügliche eingehendere Untersuchung im wässerigen Auszug unbedingt geboten.

Der wässerige Auszug von 250 Gramm Safran, durch dreitägige Maceration gewonnen, wurde eingedampft, die braunrote Flüssigkeit bei Siedehitze mit essigsaurem Blei versetzt, der Niederschlag nach völligem Absetzen abfiltriert. In diesem Niederschlag musste auf etwa vorhandene organische Säuren geprüft werden; hierbei kamen hauptsächlich Oxalsäure, Weinsäure, Citronensäure, Bernsteinsäure und Apfelsäure in Betracht. Es sei bemerkt, dass der anfänglich amorphe Bleiniederschlag beim Stehen allmählich krystallinisch wurde, was schon auf Gegenwart von Apfel- oder Fumarsäure hinwiess.[1]) Der Bleiniederschlag wurde zunächst mit kohlensaurem Natron zerlegt, die braungefärbte Flüssigkeit eingedampft und der Rückstand mit 80 procentigem Alkohol ausgekocht; hierauf wurde mit Tierkohle entfärbt, der Alkohol verdunstet und der Rückstand mit Wasser aufgenommen; etwa vorhandene Säuren mussten als Alkalisalze in dieser Lösung enthalten sein. Nachdem mit Essigsäure angesäuert war, wurde mit Chlorcalcium versetzt, wobei keine Fällung eintrat, somit war keine Oxalsäure zugegen. Ebenso blieb die Lösung nach Neutralisation mit Ammoniak auch nach längerem Stehen klar und es war also auch die Anwesenheit von Weinsäure ausgeschlossen; auch beim Kochen blieb die Flüssigkeit klar und demnach war keine Citronensäure vorhanden. Es konnte nun noch Bernsteinsäure

1) cfr. G. Dragendorff, Anal. v. Pflanzen u. Pflanzenteilen, Göttingen 1882. pag. 67.

und Aepfelsäure zugegen sein, da bekanntlich Bernsteinsäure nur sehr schwer und Aepfelsäure überhaupt keinen Niederschlag mit Chlorcalcium giebt; um also auf diese beiden Säuren zu prüfen, wurden die Kalksalze mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt und das Filtrat mit Aether ausgeschüttelt. Der Rückstand wurde, nachdem der Aether verdunstet war, mit Wasser aufgenommen, ein Teil dieser wässerigen Lösung wurde mit Natronlauge neutralisiert, auf ungefähr 20 cm^3 eingedampft und mit 100 cm^3 Alkohol versetzt. Das äpfelsaure Alkali wurde auf diese Weise als dicke, ölige Flüssigkeit, welche sich zu Boden setzte, erhalten; etwa anwesendes bernsteinsaures Alkali musste dabei in Lösung bleiben. Es wurde schliesslich durch ein mit Alkohol angefeuchtetes Filter filtriert und das Filtrat auf Bernsteinsäure geprüft. Zu diesem Zweck wurde der Alkohol verdunstet und der Rückstand mit Eisenoxydsalz versetzt; es trat kein Niederschlag von bernsteinsaurem Eisenoxyd ein; ebenso blieb Quecksilberoxydulnitrat, Silbernitrat und basisch essigsaures Blei ohne Einwirkung. Hierdurch war also auch die Abwesenheit dieser Säure bewiesen.

Das erhaltene äpfelsaure Alkali gab mit Silbernitrat einen weissen Niederschlag von äpfelsaurem Silber, der einige Zeit gekocht, dunkelbraune Färbung annahm. Bekanntlich besitzt die Aepfelsäure keine sehr scharfen, für sie charakteristischen Reaktionen; sie kennzeichnet sich aber durch ihre leichte Umwandlung in die schwer lösliche Fumarsäure. Die Lösung der freigemachten Säure schied auf Zusatz von neutralem, essigsaurem Blei einen weissen, voluminösen Niederschlag ab, der sich beim Kochen zusammenballte und nach dem Trocknen eine brüchige, graue Masse darstellte. Ein anderer Teil der freie Säure enthaltenden Lösung wurde vorsichtig eingedampft, im Reagensglas bei 100° zur Trockne gebracht und im Sandbad auf 150° erhitzt; im kälteren Teil des

Reagensrohres trat nach viertelstündigem Erhitzen eine Ablagerung von Fumarsäure-Kristallen auf, welche unter dem Mikroskop als durchsichtige Prismen erschienen und beim Erhitzen auf Platinblech unter Verbreitung stechend sauer riechender Dämpfe flüchtig waren. Ihre wässrige Lösung gab mit salpetersaurem Silber einen weissen Niederschlag, welcher in verdünnter Salpetersäure löslich war. Der Schmelzpunkt der Kristalle betrug 192° (unkorr.). Durch diese Reaktionen dürfte die Gegenwart der Aepfelsäure im Safran genügend erwiesen und mit der von Quadrat[1]) vermuteten eigentümlichen Säure identisch sein.

Die Griffel der Safranblüte.

Ausser dem schon Eingangs erwähnten Unterschied zwischen Narben- und Feminellasche, wurde noch eine wesentliche Abweichung in Bezug auf die Kohlenhydrate der Griffel gegenüber denen der Narben beobachtet. Aus diesem Grund wurde auch der Zucker der Griffel der Safranblüte (sog. Feminell) einer speciellen Prüfung unterzogen.

Die hellgelben Griffel wurden zuerst im Soxhlet-Apparat mit dem leichtflüchtigen Petrolaether, dann mit wenig Methylalkohol ausgezogen. Beim Verdunsten des letzteren im Vacuum wurden nach einigen Tagen kleine Kriställchen erhalten, welche Fehling'sche Lösung schon in der Kälte reducierten. Nach vollständiger Vertreibung des Methylalkohols wurde die zähe, sirupartige Masse mit Wasser, worin sie fast völlig löslich war, aufgenommen und daraus nach dem bei den Narben beschriebenen Verfahren das Osazon dargestellt. Der Schmelzpunkt dieses lag zuerst bei 150°, nach zweimaligem Umkristallisieren aus Alkohol bei 204°. Der Kristallhabitus erschien unter

1) Jahresb. d. Chem. 1851. 533.

dem Mikroskop wie bei dem Osazon des aus den Narben erhaltenen Zuckers; auch das specifische Drehungsvermögen in Eisessig war analog.

Da nun der aus den Feminellen erhaltene Sirup nach der Inversion Fehling'sche Lösung wesentlich stärker reducierte, wurde zunächst eine Zuckerbestimmung nach Allihn vorgenommen und zwar in einer etwa 0,5 procentigen Lösung des zur Trockene eingedampften Sirups. Es wurden erhalten:

a) In 25 cm³ Zuckerlösung vor der Inversion (nach Allihn) = 0,2424 Cu = 125 mg Dextrose;

b) In 25 cm³ Zuckerlösung nach der Inversion (nach E. Meissel) = 0,2538 Cu = 136,9 mg Invertzucker.

Hierauf wurden verschiedene Bestimmungen mit Sachsse'scher Lösung vor und nach der Inversion ausgeführt. Nachdem mit der stark alkalischen Lösung, wie sie Sachsse[1]) vorschreibt, ziemlich schwankende Resultate erhalten wurden, erwies sich eine von Heinrich[2]) empfohlene, weniger alkalische sehr brauchbar. Bemerkt muss noch werden, dass über die Methoden von Knapp und Sachsse, bei welchen bekanntlich statt Kupferoxyd Quecksilberoxyd zur Anwendung kommt, in der Litteratur verschiedene Angaben der Reduktionswerte zu finden sind (so z. B. von Soxhlet[3]), auch wird immer darauf hingewiesen, dass bei der Quecksilbermethode stets auf genau wiederkehrende Versuchsbedingungen geachtet werden muss,[4]) da sonst die Genauigkeit der Resultate sehr in Frage kommt. Es seien daher diese Bedingungen hier noch einmal in Kürze angeführt. Man erhitzt die

1) Zeitschr. d. Vereins für die Rübenz. Industrie 26. 872.
2) Ebendas. 28, 672.
3) Journal f. pract. Chem. II. 11. 300.
4) P. Tollens, Handb. d. Kohlenh. Breslau 1888. pag. 10.

Sachsse'sche Lösung zum Sieden und lässt, ohne dasselbe zu unterbrechen, die Zuckerlösung aus der Bürette zufliessen; vor Anstellung der Tüpfelprobe mit alkalischer Zinnchlorürlösung ist jedes Mal aufzukochen. Da bei Anwendung der Sachsse'schen Lösung um so weniger Glykose verbraucht wird, je allmählicher der Zusatz geschieht und auch die Concentration von grossem Einfluss ist (100 cm³ benötigen 325 mg Glykose in $^1/_2$ procentiger Lösung und 330,5 mg in 1 procentiger Lösung), so wurde nach einigen Vorversuchen stets der grösste Teil der Zuckerlösung auf einmal zugegeben und immer mit ca. 1 procentiger Lösung gearbeitet. Ausserdem empfiehlt es sich, die Sachsse'sche Lösung stets frisch zu bereiten und ihren Reduktionswert gegen eine 1 procentige Lösung reinen Traubenzuckers jedesmal festzustellen. Dieser betrug für

40 cm³ Sachsse's Lösung = 14,2 cm³.

Für eine Mischung gleicher Teile einer je 1 procentigen Lösung von Trauben- und Rohrzucker = 26,4 cm³ vor der Inversion. Nach der Inversion mit wenig Salzsäure wurden 11,0 cm³ verbraucht.

Für die obige Zuckerlösung wurden nun vor der Inversion 24,5, nach der Inversion 11,6 cm³ verbraucht; es war sowohl hiedurch, als auch mittels Soldaini's Reagens, welches erst nach dem Invertieren stark reagierte, die Anwesenheit von Rohrzucker nachgewiesen und zwar konnte nach obigen Daten ungefähr auf gleiche Teile Rohrzucker und Glykose geschlossen werden.

Stoddart[1]) wies im Safran 0,43 Procent Rohrzucker nach, doch dürfte diese Menge zu der von ihm angegebenen Quantität Traubenzucker nicht im richtigen Verhältnis stehen; die Zusammensetzung eines als echt bezeichneten Safrans wird dort folgendermassen angegeben:

---

1) Pharm. Journ. Trans. 7. 325. 238.

Färbende Substanzen (Polychroit etc.)	62,31	Proc.
Flüchtiges Oel	1,32	„
Rohrzucker	0,43	„
Traubenzucker	0,11	„
Gummi und verwandte Substanzen	7,50	„
Zellstoff	16,64	„
Asche	6,82	„
Feuchtigkeit	10,87	„
	100,00	„

Die Anwesenheit von Rohrzucker in den Feminellen muss auf die Nektarien zurückgeführt werden, denn der Nektar vieler Blüten enthält neben Invertzucker kleinere oder grössere Mengen von Rohrzucker, so dass bei altem Safran sogar schon kristallinische Ausscheidungen von Rohrzucker beobachtet wurden, was wohl mit Unrecht manchmal den Verdacht einer Verfälschung erregt hat. Für die endgiltige Aufklärung der Gegenwart und Entstehung von Rohrzucker im Safran, speziell in den Feminellen, wäre eine Untersuchung der Griffel in verschiedenen Wachstumsperioden von entschiedenem Interesse.

Die Ergebnisse der in Vorstehendem erörterten Experimentalstudien über die Bestandteile des Safrans lassen sich wie folgt zusammenfassen:

1. Die Mineralbestandteile des Safrans, sowie auch der Griffel, zeichnen sich durch einen hohen Gehalt an Kieselsäure (11 bis 12 %), Kalium (ca. 30 % K_2O) und Phosphorsäure (10 %) aus.

2. Als wesentliche Bestandteile des Safrans sind zu nennen: der Farbstoff; ein Kohlenwasserstoff der Methanreihe vom Schmelzpunkt 71°; ein wachsähnlicher Körper vom Schmelzpunkt 51,5°; ein Fett, bestehend aus den Glycerinestern der Oelsäure, Laurinsäure, Palmitinsäure

und Stearinsäure; zwischen 3—4 Procent aetherisches Oel. Der vorhandene Zucker ist Dextrose.

3. Die Griffel (sog. Feminell) enthalten Rohrzucker neben Invertzucker.

4. Der Farbstoff (Crocin) ist als Phytosterinester der Palmitin- und Stearinsäure aufzufassen und stimmt in dieser Richtung mit den unter Carotin wiederholt beschriebenen Farbstoffen überein, welche Daucus Carota, Calendula, die Tomatenfrüchte und andere Pflanzen enthalten.

Das ans dem Farbstoff isolierte Phytosterin ist einwertig, schmilzt zwischen 136 und 137°.

Eine Berechtigung, den Farbstoff als das Spaltungsprodukt eines Glykosides aufzufassen, kann nicht aufrecht erhalten werden. Dagegen muss darauf hingewiesen werden, dass das aetherische Oel nicht so leicht durch Behandlung mit Wasserdampf aus den Narben beseitigt werden kann und erst dann vollkommen erhalten wird, wenn ein Schwefelsäurezusatz zuvor stattgefunden hat, wodurch die Möglichkeit anerkannt werden dürfte, dass der Farbstoff, sowie das aetherische Oel, allenfalls mit der Dextrose eine hochmolekulare, leicht zersetzbare Verbindung bildet.

5. Der Kohlenwasserstoff ist nicht der Träger des Farbstoffes; er findet sich als Begleiter des Fettes und des Farbstoffes.

6. Das aetherische Oel der Narben der Safranblüte darf als Gemenge eines Terpens mit einem Isomeren der Formel $C_{10}H_{18}O$ aufgefasst werden, das in seinen niederer siedenden Anteilen Pinen und Cineol enthält.

Es erübrigt mir nur noch meinem hochverehrten Lehrer Herrn Hofrat Professor Dr. A. Hilger, auf dessen Anregung und unter dessen persönlicher Leitung vorliegende Arbeit ausgeführt wurde, für das rege Interesse und die liebenswürdige Unterstützung, welche er mir hier, wie überhaupt stets während meiner Studienzeit entgegenbrachte, hierfür auch an dieser Stelle meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.